


**ADHERENT CURABLE COMPOSITION****Publication number:** JP11130931 (A)**Publication date:** 1999-05-18**Inventor(s):** FUJITA MASAYUKI; KUSAKABE MASATO; KITANO KENICHI;  
NAKAGAWA YOSHIKI**Applicant(s):** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:**

**- international:** C09K3/10; C08F8/42; C08F20/10; C08F30/08; C08L33/08;  
C08L43/04; C09D133/08; C09D143/04; C09J133/04;  
C09J133/08; C09J143/04; C09J201/10; C08F20/10; C08F30/08;  
C09D143/04; C09K3/10; C08F8/00; C08F20/00; C08F30/00;  
C08L33/00; C08L43/00; C09D133/08; C09D143/00;  
C09J133/04; C09J133/06; C09J143/00; C09J201/00;  
C08F20/00; C08F30/00; C09D143/00; (IPC1-7): C08F20/10;  
C08F30/08; C09D143/04; C08L43/04; C08F8/42; C09J133/04;  
C09J143/04; C09J201/10; C09K3/10

**- European:****Application number:** JP19980212095 19980728**Priority number(s):** JP19980212095 19980728; JP19970201106 19970728;  
JP19970207440 19970801; JP19970207441 19970801;  
JP19970207442 19970801**Also published as:** JP3688897 (B2)**Abstract of JP 11130931 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a composition providing a low-viscosity sealing composition, adhesive composition or coating composition without deterioration of their properties by employing as a main component a vinyl polymer containing a cross-linkable silyl group. **SOLUTION:** A vinyl polymer containing a cross-linkable silyl group represented by the formula:  $[\text{Si}(\text{R}^1)_2\text{b}(\text{Y})\text{O}]_m\text{-Si}(\text{R}^2)_3\text{-a}(\text{Y})\text{a}$  is employed. In the formula,  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  are each 1-20C alkyl, 6-20 aryl, 7-20C aralkyl or  $(\text{R}')_3\text{SiO-}$  (wherein  $\text{R}'$  is 1-20C hydrocarbon); Y is hydroxyl or a hydrolyzable group; a is 0-3; b is 0-2; m is 0-19; and  $a+mb \geq 1$ . The vinyl polymer containing a cross-linkable silyl group is preferably a (meth)acrylate polymer prepared using 40 wt.% or more of a (meth)acrylic acid-based monomer.; Preferably, the molecular weight distribution is narrow and the weight average molecular weight/ number average molecular weight ratio is less than 1.8.

---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

【物件名】

刊行物 2

【添付書類】

23 146

刊行物 2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-130931

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 43/04

C 0 8 L 43/04

C 0 8 F 8/42

C 0 8 F 8/42

C 0 9 J 133/04

C 0 9 J 133/04

143/04

143/04

201/10

201/10

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-212095

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月28日

(31) 優先権主張番号 特願平9-201106

(32) 優先日 平 9 (1997) 7月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-207440

(32) 優先日 平 9 (1997) 8月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-207441

(32) 優先日 平 9 (1997) 8月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000941

鎢潤化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 藤田 雅幸

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鎢

潤化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

内

(72) 発明者 日下部 正人

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鎢潤化

学工業株式会社高砂工業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着性硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐候性、耐熱性に優れた硬化物を与える低粘度の接着性硬化性組成物を提供する。上記組成物は、シーリング材組成物、粘着剤組成物又は塗料用組成物として用いることができる。

【解決手段】 架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を主成分とする。

(2)

特開平11-130931

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で示される架橋性シリル基を\*



(式中、 $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$ は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $\langle \text{R}' \rangle$ 、 $\text{SiO}-\langle \text{R}' \rangle$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の $\text{R}'$ は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}'$ または $\text{R}''$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{Y}$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{Y}$ が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は0、1、2、または3を、また、 $b$ は0、1、または2を示す。 $m$ は0~19の整数である。ただし、 $a+m \geq 1$ であることを満足するものとする。)

【請求項2】ビニル系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が1.8未満である請求項1記載の接着性硬化性組成物。

【請求項3】ビニル系重合体が(メタ)アクリル系重合体である請求項1又は2記載の接着性硬化性組成物。

【請求項4】ビニル系重合体の製造法がリビングラジカル重合法であることを特徴とする請求項1~3のうちいずれか1項に記載の接着性硬化性組成物。

【請求項5】ビニル系重合体の製造法が有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合することを特徴とする請求項1~4のうちいずれか1項に記載の接着性硬化性組成物。

【請求項6】一般式(1)で示される架橋性シリル基を分子鎖末端に少なくとも1個有する請求項1~5のうちいずれか1項に記載の接着性硬化性組成物。

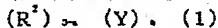
【請求項7】一般式(1)で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体が以下の工程：

(1)有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合することによりハロゲンを末端に有するビニル系重合体を製造し、(2)アルケニル基を有するオキシアニオンを反応させてハロゲンを置換することにより、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を製造し、(3)一般式(1)で示す架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を反応させる；により得られる重合体である、請求項1~6のうちいずれか1項に記載の接着性硬化性組成物。

【請求項8】一般式(1)で示される架橋性シリル基を有するビニル系重合体が以下の工程：

(1)ビニル系モノマーをリビングラジカル重合法により重合することにより、ビニル系重合体を製造し、(2)続いて重合性の低いアルケニル基を少なくとも2

\*少なくとも1個有するビニル系重合体を主成分とする接着性硬化性組成物。



個有する化合物を反応させることにより末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を製造し、末端アルケニル基を一般式1で示す架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を反応させるシリル基含有置換基に変換する；により得られる重合体である、請求項1~6のうちいずれか1項に記載の接着性硬化性組成物。

10 【請求項9】接着促進剤として一分子中に窒素、酸素、硫黄原子のうちの少なくとも一つを有する有機基と架橋性シリル基を有する化合物を含有する請求項1~8のうちいずれか1項に記載の接着性硬化性組成物。

【請求項10】接着性硬化性組成物がシーリング材組成物である、請求項1~9のうちいずれか1項に記載の組成物。

【請求項11】湿分を吸収することにより架橋硬化できるように一液型に梱包された請求項10記載のシーリング材組成物。

20 【請求項12】接着性硬化性組成物が粘着剤組成物である、請求項1~9のうちいずれか1項に記載の組成物。

【請求項13】粘着付与樹脂を含む請求項12記載の粘着剤組成物。

【請求項14】接着性硬化性組成物が塗料用組成物である、請求項1~9のうちいずれか1項に記載の組成物。

【請求項15】接着性硬化性組成物が粉体塗料用組成物である、請求項1~9のうちいずれか1項に記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

30 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は接着性あるいは粘着性を有する硬化性組成物すなわち接着性硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、耐候性、耐熱性に優れ、粘度が低いために取り扱い性が良好で、かつ一成分化が可能で塗装性にも優れたシーリング材組成物、および耐候性、耐熱性に優れ、粘度が低いために溶剤使用量を著しく低減(ハイソリッド化)可能で環境負荷の小さい塗料用組成物および粘着剤組成物に関する。

【0002】

40 【従来の技術】これまで耐候性、耐熱性に優れたシーリング材組成物としては、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基(以下、架橋性シリル基とも言う)を含むことを特徴としたシリコーン系のシーラントが良く知られており、建築用途等に広く利用されている。また最近、新しいタイプの耐候性シーリング材として、末端に架橋性シリル基を有するポリイソブチレン系のシーリング材が提題されている。アクリル系粘着剤は粘着付与樹脂を添加しなくてもバランスのとれた粘着特性を有し、天然ゴム系粘着剤と並んで大量に生産

3

されている。アクリル系粘着剤は、分子量、分子量分布の問題から、特に凝集力が不足するため、一般に架橋によりこれを改善している。架橋方法としては、各種の形式が開発されており、例えば、ポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、多価カルボン酸、ポリアミン化合物、フェノール樹脂、イオウ化合物等の架橋剤を加える方法、または、架橋性シリル基を有するアクリル系重合体を縮合触媒存在下に架橋させる方法等が提案されている。特に、架橋性シリル基を有するアクリル系重合体を主成分とする粘着剤は、シロキサン結合により架橋硬化するために、耐候性に優れるという特徴を有する。

【0003】分子内に架橋性シリル基を有するビニル系あるいは（メタ）アクリル系重合体は、適当な縮合触媒の存在下に架橋硬化させることにより耐候性に優れた塗膜が得られ、溶剤系および水系の高耐候性塗料として利用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】シリコン系シーリング材は耐候性の他に、耐ムーブメント性、低湿施工性等に優れているが、塗料の付着性が悪いこと、目地周辺を汚染すること等が欠点として指摘されている。また、ポリソブチレン系シーリング材は、耐候性の他に耐透湿性にも優れているが、粘度が高く作業性が悪いこと、湿分を通しにくいために一成分化が困難であること等が指摘されている。一方ビニル系あるいは（メタ）アクリル系重合体は、耐候性がよいことが知られており、高耐候性シーリング材用のベースポリマーとしての可能性を有している。上述のように架橋性シリル基を有するビニル系あるいは（メタ）アクリル系重合体は高耐候性の塗料として実用化されているが、通常、架橋性シリル基を有する（メタ）アクリル系モノマーと他のビニル系モノマーを共重合することにより製造されている。このため架橋性基であるシリル基は分子鎖中にランダムに導入されているため、低モジュラス高伸び特性が要求される弾性シーリング材に用いることはなかなか困難である。ビニル系あるいは（メタ）アクリル系重合体が、架橋性シリル基を主鎖末端に有していれば、新しいタイプの耐候性シーリング材として利用できるものと期待されるが、そのような（メタ）アクリル系重合体を製造することはこれまでは容易でなかった。架橋性シリル基を有する（メタ）アクリル系重合体を用いた粘着剤もまた、シリル基が分子鎖中にランダムに導入されているため、低粘度化するため低分子量体を用いた場合は、シリル基を架橋させて得られる架橋物は架橋点の間隔が小さくなり、粘着剤に必要な弾性的性質が得られないという問題がある。粘着剤に弾性的な性質を付与するためには、該重合体を高分子量体とし、共重合させるシリル基含有モノマーの使用量を少なくし、架橋点の間隔を大きくする方法がある。しかしながら、該重合体を高分子量体とすると、高粘度、あるいは固形となるため、粘着剤として使用する

(3)

特開平11-130931

4

ためにはかなり多量の溶剤を使用して低粘度化する必要がある。溶剤型の粘着剤は、フィルム等の基材に塗工した後溶剤を揮散させるが、これには多量の熱エネルギーを消費し、火災発生の原因になったり、人体に悪影響を及ぼす可能性がある。無溶剤化あるいはハイソリッド化が求められており、重合体の高分子量化には限界がある。この問題を解決するために（メタ）アクリル系重合体の分子量が比較的小さく、充分低粘度であり、架橋または鎖延長を起こすシリル官能基が重合体の末端に導入されたアクリル系共重合体を粘着剤のベースポリマーに用いることが提案されている。しかしこれまで、末端に架橋性シリル基を有する（メタ）アクリル系重合体を製造することは容易でなかった。最近、地球環境に対する関心の高まりから、大量の溶剤が揮散する溶剤型塗料は敬遠され、塗料の層のハイソリッド化が求められている。一般にビニル系あるいは（メタ）アクリル系塗料のハイソリッド化を達成するためには、塗工時の展延性を確保するためには低粘度化が必要であり、重合体の分子量を小さくする必要がある。しかし、分子量を小さくすると、ビニル系あるいは（メタ）アクリル系重合体が本来有する耐候性が失われてしまうという問題がある。これを解決する一つの方法として、ビニル系あるいは（メタ）アクリル系重合体の分子量分布、すなわちゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）の比（ $M_w/M_n$ ）を小さくし、重合体の粘度を下げることによってハイソリッド化を達成する方法が考えられる。しかし、塗料に用いられるビニル系あるいは（メタ）アクリル系重合体は、通常、フリーラジカル重合により製造されており、分子量分布の広い（通常2以上）重合体しか得られない。これまで分子量分布の狭いビニル系あるいは（メタ）アクリル系重合体を得ることは容易でなかった。また、低粘度化のために分子量を小さくすると、それに伴い架橋点の間隔が短くなり、硬化した際に非常に架橋密度の高い塗膜となる。その結果、得られる塗膜は弾性的な性質に極めて乏しく、被塗物の変形に追随できないといった問題を生じる。この問題を解決する一つの手段は、架橋性官能基であるシリル基を主鎖の末端に有するビニル系あるいは（メタ）アクリル系重合体を塗料の主成分として用いることである。末端に架橋性シリル基を有することにより、分子量を適当な長さに保ったまま、架橋点間距離を効果的に広くすることができ、その結果、硬化後の塗膜に弾性的な性質を付与することができる。しかしこれまで、末端に架橋性シリル基を有するビニル系あるいは（メタ）アクリル系重合体を製造することは容易でなかった。高伸びの硬化物が必要なシーリング材組成物、粘着剤組成物、塗料組成物を得るために、末端に架橋性シリル基を有する（メタ）アクリル系重合体を合成する試みとしては例えば、特公平3-14068において、（メタ）アクリル系モノマーを、架橋

10

20

30

40

50

(4)

特開平11-130931

5

6

性シリル基含有メルカプタン、架橋性シリル基を有するジスルフィド、および架橋性シリル基を有するラジカル重合開始剤の存在下に重合させる方法が、また、特公平4-55444において、アクリル系モノマーを架橋性シリル基含有ヒドロシラン化合物、またはテトラハロシランの存在下に重合させる方法が開示されている。しかし、これらの方法では両末端に確実に架橋性シリル基を導入することは難しく、ゲル分率が低いなど硬化性の面で不十分である。特開平6-211922には、水酸基含有ポリスルフィドを開始剤に対して大量に用いることにより、まず末端に水酸基を有するアクリル系重合体を合成し、さらに水酸基を変換することにより得られる末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を用いた室温硬化性組成物が開示されている。この方法においては末端に比較的高い比率で架橋性シリル基を有するアクリル系重合体得られるものの、高価な連鎖移動剤である水酸基含有ポリスルフィドを大量に使用しなければならず、製造工程上問題がある。また、分子量分\*

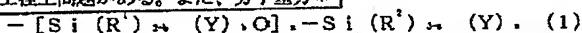
\*布が広くなるため、重合体の粘度が高くなるという問題もある。すなわち、物性を低下させずに低粘度な接着性硬化性組成物、シーリング材組成物、粘着剤組成物、塗料組成物を得るには、架橋性シリル基を末端あるいは主鎖中に有する分子量分布の狭いビニル系あるいは(メタ)アクリル系重合体を得ることが必要であるが、これまで、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を製造することは容易でなかった。

【0005】

10 【課題を解決するための手段】 架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を接着性硬化性組成物の主成分として用いることにより、上記課題を解決することを見出し、本発明に到達した。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明は、一般式(1)で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を主成分として用いる接着性硬化性組成物である。



〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R}^1)_a\text{SiO}-$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の $\text{R}^1$ は同一であってもよく、異なってもよい〕で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^1$ または $\text{R}^2$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。〕

上記Yで示される加水分解性基としては特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、具体的には、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好ましい。該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、 $a+mb$ 、すなわち、加水分解性基の総和は1~5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性ケイ素基中に2個以上結合するときは、それらは同一であっても、異なってもよい。架橋性ケイ素化合物を構成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合は20個程度までであってもよい。

【0007】一般式(1)の架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の主鎖を構成するモノマーとしては特に制約はなく、各種のものを用いることがで

きる。本発明のビニル系重合体の主鎖の製造に用いられるビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メ

50

(5)

特開平11-130931

7

8

ダ) アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メ  
タ) アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メ  
タ) アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等  
の(メタ) アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルト  
ルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレ  
ンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パー  
フルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビ  
ニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメ  
トキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含  
有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マ  
レイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステ  
ル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジ  
アルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エ  
チルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミ  
ド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシ  
ルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイ  
ミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノ  
マー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリ  
ル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタク  
リルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビ  
ニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニル、安息香  
酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレ  
ン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン  
等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩  
化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これら  
は、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わ  
ない。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸と  
は、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0008】一般式(1)の架橋性シリル基を少なくとも  
1個有するビニル系重合体で、上記のモノマーの中で  
(メタ)アクリル酸系モノマーを40重量%以上用いて  
合成することにより得られた(メタ)アクリル系重合体  
が、物性面からより好ましい。架橋性シリル基を少なく  
とも1個有するビニル系重合体の分子量については特に  
制限はないが、500~100000の範囲にあるのが  
好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合  
体の本来の特性が発現されにくく、また、100000  
以上であると、取り扱いが困難になる。

【0009】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビ  
ニル系重合体の分子量分布、すなわちゲルパーミエーシ  
ョンクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M  
w)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)につい  
ては特に制限はない。しかし、接着性硬化性組成物とし  
た際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十  
分な硬化物物性を得るためには、分子量分布は狭いのが  
好ましい。分子量分布の値としては、1.8未満が好まし  
く、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.  
6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましく  
は1.4以下、さらに好ましくは1.3以下である。

【0010】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビ

ニル系重合体は、種々の重合法により得ることができ、  
その方法は特に限定されない。しかし、モノマーの汎用  
性、制御の容易性の点からラジカル重合法によって、直  
接架橋性シリル基を導入したり、1段階あるいは数段階  
の反応で架橋性シリル基に変換できる特定の官能基を有  
するビニル系重合体を得、この特定の官能基を架橋性シ  
リル基に変換することにより架橋性シリル基を少なくと  
も1個有するビニル系重合体を得る方法がより好まし  
い。

【0011】架橋性シリル基を含む特定の官能基を有す  
るビニル系重合体を合成する方法において用いられるラ  
ジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸  
化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビ  
ニル系モノマーとを単に共重合させるする「一般的なラ  
ジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官  
能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に  
分類できる。「一般的なラジカル重合法」は、簡便な方  
法であり本発明でも使用可能である。しかしこの方法で  
は、特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合  
体中に導入されないで、官能化率の高い重合体を得よう  
とした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要  
があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入さ  
れない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。  
またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く  
粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。  
「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有す  
る連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に  
官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤  
法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長す  
ることによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られ  
る「リビングラジカル重合法」とに分類することができ  
る。

【0012】「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合  
体を得ることが可能であり、本発明でも使用可能である  
が、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する  
連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題が  
ある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、  
フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度  
の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0013】これらの重合法とは異なり、「リビングラ  
ジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカ  
ップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御  
の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応  
が起こりにくく、分子量分布の狭い重合体(Mw/Mn  
が1.1~1.5程度)が得られるとともに、モノマー  
と開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロ  
ールすることができる。

【0014】従って「リビングラジカル重合法」は、分  
子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる  
上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任

50

(6)

特開平11-130931

9

10

意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬りビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0015】「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポリフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化合物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。

【0016】「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的に有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Matyjaszewski、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいは Sawamoto、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

【0017】この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化合物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物 (例えば、 $\alpha$ 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。上記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては、周期表第7族、8族、9族、10族、11族元素を中心金属とする錯体を用いることができる。好ましいものとしては、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価の

ニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ) も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ( $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体 ( $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$ ) も、触媒として好適である。

【0018】この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。上記重合反応は、無溶剤又は各種の溶剤中で行うことができる。溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、上記重合は、0~200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温~150℃の範囲である。

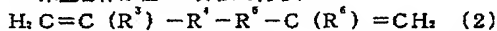
【0019】一般式1で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、以下に例示する方法を利用して得ることが可能であるがこれらに限定されるわけではない。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としては、(A) アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させる方法 (B) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体に一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物を反応させる方法 (C) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、1分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応さ



11

せる方法 (D) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤を用いる方法 (E) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に1分子中に架橋性シリル基と安定なカルバニオンを有する化合物を反応させる方法; などがあげられる。

【0020】(A)の方法で用いるアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は種々の方法で得られ\*



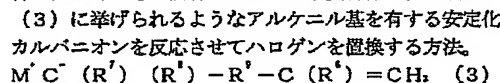
(式中、 $\text{R}^1$ は水素またはメチル基を示し、 $\text{R}^2$ は—C(O)—、または—o—, m—, p—フェニレン基を示し、 $\text{R}^3$ は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでもよい。 $\text{R}^4$ は水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基を示す)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0021】(A-b)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

(A-c) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

【0022】(A-d) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式



(式中、 $\text{R}^1$ は上記に同じ、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はともにカルバニオン $\text{C}^-$ を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 $\text{R}^4$ は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでもよい。 $\text{M}^1$ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す) $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ の構造を有するものが特に好ましい。

【0023】(A-e) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜

(7)

特開平11-130931

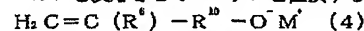
12

る。以下に合成方法を例示するが、これらに限定されるわけではない。

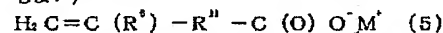
(A-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記一般式(2)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

【0024】(A-f) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(4)あるいは(5)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{M}^+$ は上記に同じ。 $\text{R}^2$ は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい)



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{M}^+$ は上記に同じ。 $\text{R}^2$ は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい) などが挙げられる。

【0025】上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は例として、

(E-a) ラジカル重合において特開平4-132706に示されるような、例えば四塩化炭素、塩化エチレン、四臭化炭素、臭化メチレンのようなハロゲン化合物を連鎖移動剤に用いる方法(連鎖移動剤法)。

【0026】(E-b) 前述のような有機ハロゲン化合物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法; などが挙げられるがこれらに限定されるわけではない。またアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、

(A-g) ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化合物と反応させる方法。

【0027】(A-h) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。



(8)

特開平11-130931

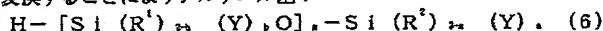
13

14

(A-i) (メタ) アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

(A-j) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法；等が挙げられる。

【0028】本発明では(A-a) (A-b) のようなアルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(A-b)の方法がさらに好ましい。反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することによりアルケニル基\*



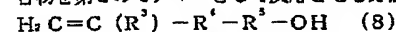
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、a、b、m、Yは前記に同じ。) これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式(7)  $\text{H}-\text{Si}(\text{R}^2)_m(\text{Y})_a \quad (7)$

(式中、 $\text{R}^2$ 、Y、aは前記に同じ)で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

【0030】上記の架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、遷移金属触媒が通常用いられる。遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 等が挙げられる。

【0031】(B) および(A-g) ~ (A-j)の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

(B-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記一般式(8)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0032】(B-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

\*を導入する場合は、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る。末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(A-f)の方法がさらに好ましい。

【0029】また、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式(6)で示される化合物が例示される。

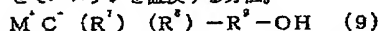
(B-c) 例えば特開平5-262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-d) 例えば特開平6-239912、特開平8-283310に示されるような過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-e) 例えば特開平6-116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-f) 例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(B-g) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(9)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



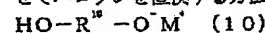
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は上記に同じ)

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}$

(O) Rおよび-CNの構造を有するものが特に好ましい。

【0033】(B-h) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

(B-i) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(10)あるいは(11)に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 $\text{R}^4$ および $\text{M}^+$ は前記に同じ)

15

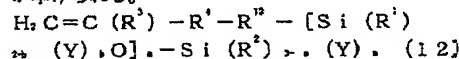
(式中、R'' および M<sup>+</sup> は前記に同じ)

等が挙げられる。

【0034】本発明では (B-a) ~ (B-e) のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から (B-b) の方法がさらに好ましい。反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること (原子移動ラジカル重合法) により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から (B-i) の方法がさらに好ましい。

【0035】また、一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物としては、例えばγ-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、必要により一般に知られているウレタン化反応の触媒を使用できる。

【0036】(C) の方法で用いる一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物としては、例えばトリメトキシシリルプロピル (メタ) アクリレート、メチルジメトキシシリルプロピル (メタ) アクリレートなどのような、下記一般式 (12) で示すものが挙げられる。



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、Y、a、b、m は上記に同じ。R<sup>2</sup> は、直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。)

一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併

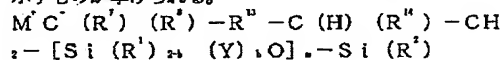
(9)

特開平11-130931

16

せ持つ化合物を反応させる時期に特に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。(D) の連鎖移動剤法で用いられる、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤としては例えば特公平3-14068、特公平4-55444に示される、架橋性シリル基を有するメルカプタン、架橋性シリル基を有するヒドロシランなどが挙げられる。

【0037】(E) の方法で用いられる、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体は前述のとおり (E-a) ~ (E-b) の方法で得ることができる。一分子中に架橋性シリル基と安定化カルバニオンを併せ持つ化合物としては一般式 (13) で示すものが挙げられる。

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、Y、a、b、m、は前記

20 と同じ。R<sup>3</sup> は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、R<sup>4</sup> は水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基を示す。)

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> の電子吸引基としては、-CO<sub>2</sub>R、-C

(O) R および -CN の構造を有するものが特に好ましい。

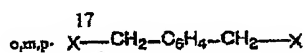
【0038】また、架橋性シリル基が少なくとも1個分子鎖の末端に有するビニル系重合体を、有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒として用いる重合法で得るためには、開始点となる反応性の高い炭素-ハロゲン結合を2個以上有する有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤として用いるのが好ましい。それらの具体例としては、

【0039】

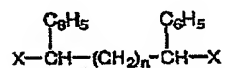
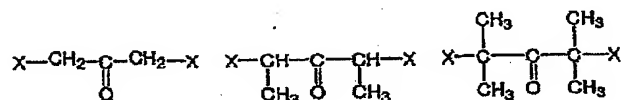
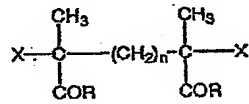
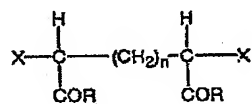
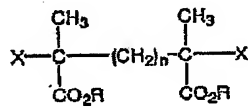
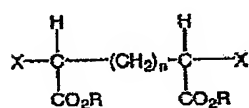
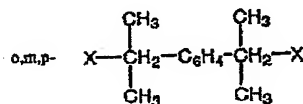
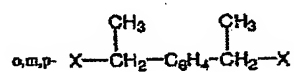
【化1】

(10)

特開平11-130931



18



【0040】(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20アリール基、または炭素数7～20  
 アラルキル基を表す。C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>は、フェニレン基を表す。  
 nは0～20の整数を表す。Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。)

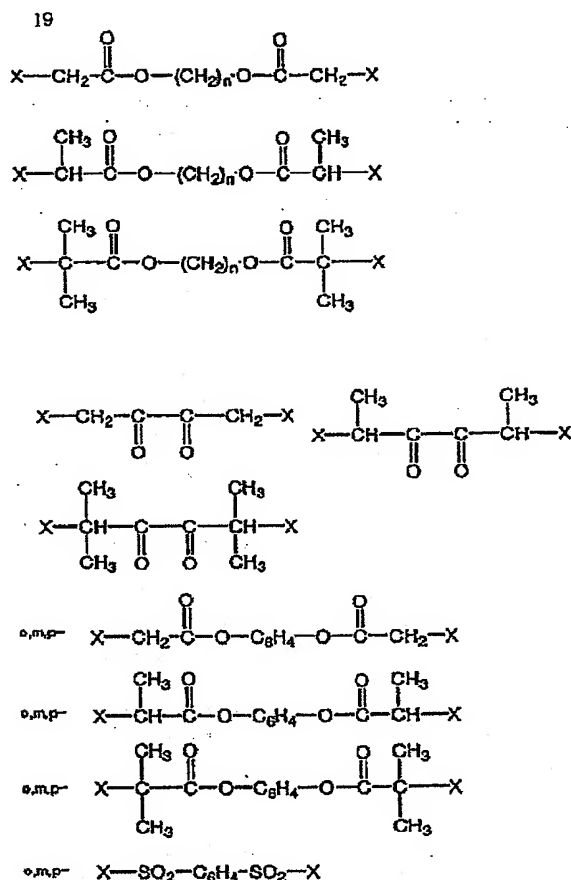
【0041】

【化2】

特開平11-130931

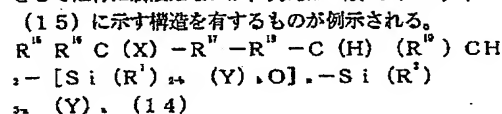
20

(11)

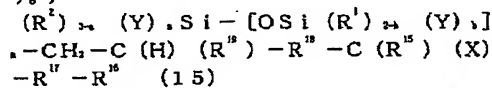


【0042】(式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表す。nは0~20の整数を表す。C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>は、フェニレン基を表す。)等があげられる。架橋性シリル基を少なくとも1個分子鎖の末端に有するビニル系重合体は上記のほかにも、得ることができる。架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いれば、片末端に架橋性シリル基を有し、他の末端が一般式2の構造を有するビニル系重合体を得られる。このようにして得られる重合体の停止末端のハロゲンを架橋性シリル基含有置換基に変換すれば、両末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得ることができる。その変換方法としては、既に記載した方法を使用することができる。

【0043】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば一般式(14)、



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、a、b、m、X、Yは上記に同じ。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、独立して水素、または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、または他端において相互に連結したもの、R<sup>5</sup>は-C(O)O-、-C(O)-、または、o-, m-, p-フェニレン基を示す。R<sup>6</sup>は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、R<sup>7</sup>は水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基を示す。)



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いると、片末端が架橋性シリル基、他の末端がハロ

(12)

特開平11-130931

21

ゲンである重合体を得られるが、この重合体のハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさせることによって、両末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得ることができる。

【0044】末端ハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物としては特に制限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物等が好ましい。アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物を開始剤に用いれば、片末端にアルケニル基を有し、他の末端がハロゲンである重合体を得られる。このようにして得られる重合体の末端のハロゲンをアルケニル含有置換基に変換すれば、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができ、このアルケニル基を上述の方法などで架橋性シリル基に変換すれば、両末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得ることができる。

【0045】ゴム的な性質が要求される用途においては、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性シリル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましく、全て分子鎖末端にあるのがさらに好ましい。従って、架橋性シリル基の少なくとも1個有するビニル系重合体を合成する際に用いる、水酸基、ハロゲンあるいはアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、これらの官能基が分子鎖の末端に存在するものであることが好ましい。

【0046】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体、中でも(メタ)アクリル系重合体を製造する方法は、例えば特公平3-14068、特公平4-55444、特開平6-211922などに開示されているが、これらの方法は「連鎖移動剤法」を用いているので、これらの架橋性シリル基は比較的高い割合で末端に存在するが、得られる重合体の分子量分布が一般的には2以上と広く、粘度が高くなるという問題がある。従って分子量分布の狭い、粘度の低い、高い割合で末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得るにはリビングラジカル重合法を用いるのが好ましい。本発明の接着性硬化性組成物を硬化させるにあたっては縮合触媒を使用してもしなくてもよい。縮合触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫オキシドとカルボン酸エステルあるいはカルボン酸あるいは水酸基含有化合物の反応物、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；アルミニウムトリアセチルアセトナート、アルミニウムトリエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物；ジルコニウムテ

22

トラアセチルアセトナートジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシドなどの有機ジルコニウム化合物；オクチル酸鉛などの有機鉛化合物；、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ(5, 4, 6)ウンデセン-7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩；ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物；過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の公知のシラン触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。使用量は架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に対し、0~10重量部の範囲で使用するのが好ましい。加水分解性基Yとしてアルコキシ基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

【0047】接着促進剤は、本発明による重合体自体がガラス、ガラス以外のセラミック類、金属等に対して接着性を有していたり、各種プライマーを使用することにより広範囲の材料に対して接着させることが可能であるので必ずしも必要ではないが、各種基材、部品、支持体、被着体に対する安定的な接着性を得るために用いるのが好ましい。接着促進剤としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、アルキルフェノール、変性フェノール(たとえば、カシューオイル変性フェノール、トルールオイル変性フェノールなど)などのフェノール系化合物とホルマリン、パラホルムアルデヒドなどのアルデヒド系化合物との反応により得られるレゾール型またはノボラック型のフェノール樹脂；硫黄；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂；テトラブチルチタネートなどのアルキルチタネート類、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート；γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β-アミノ

23

エチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基を有する化合物； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基を有する化合物； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にメルカプト基と架橋性シリル基を有する化合物； $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にイソシアナート基と架橋性シリル基を有する化合物；上記のような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基を有する化合物と一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基を有する化合物あるいは一分子中にイソシアナート基と架橋性シリル基を有する化合物の反応物； $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中に(メタ)アクリロキシ基と架橋性シリル基を有する化合物と上記のような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基を有する化合物の反応物；などが挙げられる。これらは単独で使用しても2種類以上併用しても良い。なかでも物性および接着性の制御が比較的容易な一分子中にアミノ基と架橋性シリル基を有する化合物、一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基を有する化合物、一分子中にメルカプト基と架橋性シリル基を有する化合物、一分子中にアミノ基と架橋性シリル基を有する化合物と一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基を有する化合物の反応物、一分子中に(メタ)アクリロキシ基と架橋性シリル基を有する化合物と一分子中にアミノ基と架橋性シリル基を有する化合物の反応物などのような一分子中に窒素、酸素、硫黄原子のうちの少なくとも一つを有する有機基と架橋性シリル基を有する化合物が好ましい。接着性の高さから、上記の窒素、酸素、硫黄原子のうちの少なくとも一つを有する有機基が、アミノ基、イソシアナート基あるいはこれらが反応することにより生成する基である、一分子中に窒素原子を有する有機基と架橋性シリル基を有する化合物がさらに好ましい。

【0048】上記接着促進剤は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し、0.01から20重量部使用されるのが好ましい。0.01重量部では接着性の改善効果が現れにくく、20重量部越えると硬化物の物性に悪影響を与える。接着促進剤の添加量は、好ましくは0.1〜10重量部、さら

(13)

特開平11-130931

24

に好ましくは0.5〜5重量部である。接着性硬化性組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げて伸びを出したりして物性を制御するために、物性調整剤を用いることができる。物性調整剤としては例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 $\alpha$ -プロピルトリメトキシシランなどのアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシランなどのアルキルイソプロペノキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシランなどの各種シランカップリング剤、シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が必要に応じて添加される。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し、0〜20重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。接着性硬化性組成物の硬化速度を速めたり、遅らせたりするために硬化性調整剤を、また貯蔵中の増粘を抑えるために貯蔵安定性改良剤を添加することができる。硬化性調整剤あるいは貯蔵安定性改良剤としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類；オルトギ酸メチルナドノオルトエステル類；テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどの架橋性シリル基を有する化合物；2-エチルヘキサン酸などのカルボン酸類などが挙げられる。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し、0〜20重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。

【0049】本発明の接着性硬化性組成物はその他に、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウムなどの各種充填剤；ジ(2-エチルヘキシル)フタレートなどの芳香族二塩基酸エステル類、ジオクチルアジペート等の非芳香族二塩基酸エステル類、；ポリプロピレングリコールなどのポリエーテル類、アクリルオリゴマーなどの各種可塑剤；トルエン、メチルエチルケトンなどの各種溶剤；各種シランカップリング剤、架橋性シリル基を有するポリシロキサンなどの各種変性剤；ポリアミドワックス、水添ヒマシ油、金属石鹸などのレオロジー特性調整剤；紫外線硬化性樹脂、酸素硬化性樹脂などの表面特性および/あるいは耐候性改良剤；顔料、染料などの着色剤；老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、難燃化剤などのような添加剤も任意に使用してもよい。

【0050】本発明の接着性硬化性組成物をシーリング材組成物として用いる場合に、機械物性の調整を目的として添加できる充填材をさらに詳しく述べると、フェームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックのような補強性充填材；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華およびシラスバレーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維お

10

20

30

40

50

25

よびフィラメントのような繊維状充填材が使用できる。これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を架橋性シリル基を有するビニル系重合体100重量部に対して1~200重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスパルーンなどから選ばれる充填材を、架橋性シリル基を有するビニル系重合体100重量部に対して1~200重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。これら充填材は1種類で使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

【0051】また物性および粘度の調整のために添加できる可塑剤をさらに詳しく述べると、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケート等の非芳香族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；ポリエリレングリコール、ポリプロピレングリコールあるいはこれらの水酸基を変換したポリエーテル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油等が挙げられ、これらを単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。可塑剤量は、架橋性シリル基を有するビニル系重合体100重量部に対して0~100重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。本発明のシーリング材組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿分を吸収することにより硬化する1成分型として調整することも可能であり、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整することもできる。取り扱いが容易で、施工時のミスも少ない1成分型がより好ましい。

【0052】本発明の接着性硬化性組成物を粘着剤組成物として用いる場合、ビニル系重合体を主成分とするものであるため、粘着付与樹脂を添加する必要は必ずしもないが、必要に応じて、各種のものを使用することができる。具体例を挙げるならば、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、シクロペンタジエンフェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂等で

(14)

特開平11-130931

26

ある。

【0053】作業性を調節するために用いる溶剤についてさらに詳しく述べると、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。それらの溶剤は重合体の製造時に用いてもよい。

【0054】前記粘着剤組成物はテープ、シート、ラベル、箔等に広く適用することができる。例えば、合成樹脂製または変成天然物製のフィルム、紙、あらゆる種類の布、金属箔、金属化プラスチック箔、アスベストまたはガラス繊維布などの基質材料に溶剤型、エマルジョン型またはホットメルト型等の形で前記粘着剤組成物を塗布し、湿気または水分に暴露し、常温硬化または加熱硬化させればよい。本発明の接着性硬化性組成物をハイソリッドの塗料用組成物として用いる場合、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を得る方法として好ましい方法に、製造方法が簡便であることから一般式(12)で示される一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を他のビニル系モノマーと共重合させる(C)の方法も挙げられる。これらを用いれば塗料のハイソリッド化が可能となる。

【0055】一般式(12)で示される一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物の中でも、特に架橋性シリル基がアルコキシシリル基である化合物がコストや安定性の面で好ましく、例えば、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ が特に好ましい。これらの化合物は単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0056】一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物と、他のビニル系モノマーの共重合比としては特に制限はないが、同化合物は全重合組成中、1~50モル%、好ましくは2~40モル%、さらに好ましくは3~30モル%がよい。一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物の量が1モル%未満であると硬化が不十分となり、50モル%を越えると、貯蔵安定性が悪くなる。

【0057】上述の重合方法は既に述べたように制御された重合であり、分子量分布の狭いビニル系重合体を得ることができる。分子量分布が狭いために重合体の粘度は低く抑えられ、より少ない溶剤量で塗料に要求される展延性を付与することが可能になる。この塗料用組成物には必要に応じて、ポリエステル、エポキシ、アクリル等の樹脂、着色剤、流展剤や消泡剤、帯電防止剤などの添加剤が、接着性硬化性組成物として述べた添加剤に加えてを添加することができる。この塗料用組成物に用



1 Lの耐圧反応容器に、アクリ酸-n-ブチル (11.2 mL、100 g、0.78 mol)、参考例1で得られた水酸基含有開始剤 (3.07 g、15.6 mmol)、臭化第一銅 (2.24 g、15.6 mmol)、2, 2'-ビピリジル (4.87 g、31.2 mmol)、酢酸エチル (90 mL)、アセトニトリル (20 mL) を仕込み、窒素バブリングを行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、2時間反応させた。反応容器を室温にもどし、メタクリ酸-2-ヒドロキシエチル (3.92 mL、4.06 g、31.2 mmol) を加え、110℃で2時間反応させた。混合物を酢酸エチル (200 mL) で希釈し、不溶分を濾別した後、濾液を10%塩酸とブラインで洗浄、有機層をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。溶媒を減圧下留去し、末端に水酸基を有するポリ (アクリ酸-n-ブチル) を82 g得た。この重合体の粘度は25 Pa・sであり、数平均分子量はGPC測定 (移動相クロロホルム、ポリスチレン換算) により、5100、分子量分布は1.29であった。また、<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりの平均の水酸基の個数は2.39個

29

であった。

末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

上記で合成した末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(4.94g、OH=2.30mmol)をトルエン存在下50℃で共沸脱水を行なった。ここへオクテリル酸スズ(4.9mg)およびトルエン(6mL)を加え、50℃でメチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート(0.524g、2.77mmol)を滴下した。滴下終了後、70℃に反応温度を上げ4時間反応を継続した。<sup>1</sup>H-NMRで水酸基の結合したメチレン基のシグナル(3.8ppm)が消失したことにより、未反応の水酸基はないものと判断した。揮発分を減圧により留去し、末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た。この重合体の粘度は22Pa・sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により、4900、分子量分布は1.60であった。

(実施例1) 合成例1で得た末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対し、ジブチルスズジアセチルアセトナート1重量部を混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。50℃で20時間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は93%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引張り試験を行った(200mm/min)ところ破断強度は0.31MPa、破断伸びは35%であった。

(合成例2)末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

合成例1で得た末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(50g)およびピリジン(10mL)のトルエン溶液(100mL)に、窒素雰囲気下、75℃で、ウンデセン酸クロリド(7.22mL、6.81g、33.6mmol)をゆっくりと滴下し、75℃で3時間撹拌した。生成した白色固体を濾過し、有機層を希塩酸およびブラインで洗浄し、有機層をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。減圧下で濃縮することにより、アルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(43g)を得た。重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により、5400、分子量分布は1.30であった。また、<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子当りに導入されたアルケニル基は、2.28個であった。

末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

30mLの耐圧反応容器に、上記で得られた両末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(2g)、メチルジメトキシシリル(0.32mL)、オル

(16)

特開平11-130931

30

トギ酸メチル(0.09mL、アルケニル基に対し3当量)、白金ビス(ジビニルテトラメチルジシロキサン)( $8.3 \times 10^{-4}$  mol/Lキシレン溶液、アルケニル基に対し、 $10^{-4}$ 当量)を仕込み、100℃で1時間撹拌した。揮発分を減圧下留去することにより、架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を2g得た。重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により5900、分子量分布は1.37であった。また、<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子当りに導入されたシリル基は、2.24個であった。

(実施例2) 合成例2の架橋性シリル基末端重合体(1g)と硬化触媒(日東化成製、U-220、ジブチルスズジアセチルアセトナート、30mg)をよく混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。室温に7日間放置することにより、均一なゴム状硬化物が得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は78%であった。

(実施例3) 合成例2の末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部、水1重量部、ジブチルスズジメトキシアセトナート1重量部をよく混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。50℃で20時間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は88%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引張り試験を行った(200mm/min)。破断強度は0.32MPa、破断伸びは34%であった。

(合成例3)末端にハロゲン基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

500mLの耐圧反応容器に、アクリル酸-n-ブチル(112mL、100g、0.78mol)、ジブチルメチルシリル(4.12g、15.6mmol)、臭化第一銅(2.24g、15.6mmol)、2,2'-ビピリジル(4.87g、31.2mmol)、酢酸エチル(90mL)、アセトニトリル(20mL)を仕込み、窒素パブリックを行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、2時間反応させた。反応容器を室温にもどし、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(3.92mL、4.06g、31.2mmol)を加え、110℃で2時間反応させた。混合物を酢酸エチル(200mL)で希釈し、活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することにより末端にBr基を有する重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で5700、分子量分布1.37であった。

末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

窒素雰囲気下、500mLフラスコに上記で得た末端に

50

31

ハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル) 8.4 g、ペンテン酸カリウム7.7 g (56 mmol)、DMAc 80 mlを仕込み、70℃で4時間反応させた。反応混合液中の未反応のペンテン酸カリウムおよび生成した臭化カリウムを水抽出精製により除去し、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。この重合体70 gとこれと等重量の珪酸アルミ(協和化学製:キョーワード 700 PEL)をトルエンに混合し、100℃で攪拌した。4時間後、珪酸アルミを濾過し、濾液の揮発分を減圧下加熱して留去することによって重合体を精製した。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で4760、分子量分布1.73であった。また<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は1.78個であった。

末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

200 ml耐圧反応管に上記で得た末端にアルケニル基を有する重合体60 g、メチルジメトキシシラン8.4 mL (68.1 mmol)、オルトギ酸メチル2.5 mL (22.9 mmol)、白金ビス(ジビニルテトラメチルジシロキサン)  $5 \times 10^{-3}$  mmolを仕込み、100℃で4時間反応させ、架橋性ケイ素基含有重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で6000、分子量分布1.44であった。また<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりの架橋性シリル基の個数は1.59個であった。

(実施例4) 合成例3で得た末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に水1重量部、ジブチル錫ジメトキサイド1重量部を混合攪拌し、厚さ2 mmの型枠に流し込んだ。減圧乾燥器を用いて室温で脱泡し、50℃で2日間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は93%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200 mm/min)。破断強度は0.26 MPa、破断伸びは75%であった。

(合成例4)

末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

50 mlフラスコに臭化第一銅0.63 g (4.4 mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン0.76 g (4.4 mmol)、アセトニトリル5 ml、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル1.6 g (4.4 mmol)、アクリル酸ブチル44.7 g (349 mmol)を仕込み、凍結脱気をおこなった後、窒素雰囲気下で70℃7時間反応させた。活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することにより末端にBr基を有する重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC

(17)

特開平11-130931

32

測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で10700、分子量分布1.15であった。

末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

窒素雰囲気下、200 mlフラスコに上記で得た末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル) 35 g、ペンテン酸カリウム2.2 g (16.1 mmol)、DMAc 35 mLを仕込み、70℃で4時間反応させた。反応混合液中の未反応のペンテン酸カリウムおよび生成した臭化カリウムを水抽出精製により除去し、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で11300、分子量分布1.12であった。また<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は1.82個であった。

末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

200 mL耐圧反応管に上記で得た末端にアルケニル基を有する重合体15 g、メチルジメトキシシラン1.8 mL (14.5 mmol)、オルトギ酸メチル0.26 mL (2.4 mmol)、白金ビス(ジビニルテトラメチルジシロキサン)  $10^{-3}$  mmolを仕込み、100℃で4時間反応させ、末端に架橋性シリル基を有する重合体を得た。得られた重合体の粘度は44 Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で11900、分子量分布1.12であった。また<sup>1</sup>H-NMR分析より重合体1分子あたりの架橋性ケイ素基の個数は1.46個であった。

(実施例5) 合成例4で得た末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に水1重量部、ジブチルスズジメトキサイド1重量部を混合攪拌し、厚さ2 mmの型枠に流し込んだ。減圧乾燥器を用いて室温で脱泡し、50℃で10日間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は98%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200 mm/min)。破断強度は0.35 MPa、破断伸びは77%であった。

(合成例5)

末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

100 mLのガラス反応容器に、アクリル酸ブチル(50.0 mL、44.7 g、0.349 mmol)、臭化第一銅(1.25 g、8.72 mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン(1.82 mL、1.51 g、8.72 mmol)、およびアセトニトリル(5 mL)を仕込み、冷却後減圧脱気したのち窒素ガスで置換した。よく攪拌した後、ジエチル2,5-ジプロモアジ

(18)

特開平11-130931

33

ート(1.57g、4.36mmol)を添加し、70℃で加熱撹拌した。60分後に1,7-オクタジエン(6.44mL、4.80g、43.6mmol)を添加し、70℃で加熱撹拌を2時間継続した。混合物を活性アルミナで処理した後、揮発分を減圧下加熱して留去した。生成物を酢酸エチルに溶解させ、2%塩酸、ブラインで洗浄した。有機層を $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥し、揮発分を減圧下加熱して留去することにより、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により13100、分子量分布は1.22であった。また $^1\text{H-NMR}$ 分析より求めた重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は2.01個であった。

末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

上記で得られた、末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(30.5g)、重合体と等重量の珪酸アルミ(協和化学製:キョワード700PEL)をトルエンに混合し、100℃で撹拌した。4時間後、珪酸アルミを濾過し、濾液の揮発分を減圧下加熱して留去することによって重合体を精製した。200mLの耐圧ガラス反応容器に、精製した上記重合体(23.3g)、ジメトキシメチルシラン(2.55mL、20.7mmol)、オルトギ酸ジメチル(0.38mL、3.45mmol)、および白金触媒を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で $2 \times 10^{-4}$ 当量とした。反応混合物を100℃で3時間加熱した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で13900、分子量分布1.25であった。また $^1\text{H-NMR}$ 分析より求めた重合体1分子あたりの架橋性ケイ素基の個数は1.58個であった。

(実施例6) 合成例5で得た末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に水1重量部、ジブチル錫ジメトキシサイド1重量部を混合撹拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧乾燥器を用いて室温で脱泡し、50℃で10日間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は85%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)。破断強度は0.34MPa、破断伸びは86%であった。

(合成例6)

末端にハロゲン基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

50mLフラスコに臭化第一銅0.63g(4.4mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン0.76g 50

34

(4.4mmol)、アセトニトリル5mL、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル0.78g(2.2mmol)、アクリル酸ブチル44.7g(349mmol)を仕込み、凍結脱気をおこなった後、窒素雰囲気下で70℃6時間反応させた。活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することにより末端にBr基を有する重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で23600、分子量分布1.14であった。

10 末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

窒素雰囲気下、200mLフラスコに上記で得た末端にBr基を有する重合体34g、ペンテン酸カリウム1.0g(7.6mmol)、DMAc34mLを仕込み、70℃で4時間反応させた。反応混合液中の未反応のペンテン酸カリウムおよび生成した臭化カリウムを水抽出精製により除去し、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。この末端にアルケニル基を有する重合体と等重量(30.5g)の珪酸アルミ(協和化学製:キョワード700PEL)とをトルエンに混合し、100℃で撹拌した。4時間後、珪酸アルミを濾過し、濾液の揮発分を減圧下加熱して留去することによって重合体を精製した。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で24800、分子量分布1.14であった。また $^1\text{H-NMR}$ 分析より求めた重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は1.46個であった。

末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

200mL耐圧反応管に上記で得た末端にアルケニル基を有する重合体21g、メチルジメトキシシラン0.94mL(7.6mmol)、オルトギ酸メチル0.13mL(1.3mmol)、白金ビス(ジビニルテトラメチルジシロキサン) $2 \times 10^{-4}$ mmolを仕込み、100℃で4時間反応させ、末端に架橋性シリル基を有する重合体を得た。得られた重合体の粘度は100Pa・sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で25400、分子量分布1.16であった。また $^1\text{H-NMR}$ 分析より求めた重合体1分子あたりの架橋性シリル基の個数は1.48個であった。

(実施例7) 合成例6で得た末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に水1重量部、ジブチル錫ジメトキシサイド1重量部を混合撹拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧乾燥器を用いて室温で脱泡し、50℃で2日間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は94%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)。破

35

断強度は0.40MPa、破断伸びは323%であった。

(比較合成例1)

水酸基含有ジスルフィドを用いた末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

特開平5-262808の実施例1に従い、100mLのフラスコに2-ヒドロキシエチルジスルフィド(30.8g、0.2mol)を加えた。フラスコを100℃に加熱し、アクリル酸-n-ブチル(12.8g、0.1mol)とアゾビスイソブチロニトリル(0.328g、0.002mol)の混合物を30分かけて滴下した。混合物をさらに1時間、100℃にて攪拌した。トルエン(20mL)を加え、混合物を分液ロートに静置し、下層を分離した。上層を水で3回洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した後、減圧下、揮発分を留去することにより、両末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た(12.2g、95%)。この重合体の粘度は49Pa・sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により、4200、分子量分布は4.16であった。また、<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりの平均の水酸基の個数は1.42個であった。

水酸基含有ジスルフィドを用いた末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

上記で合成した末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(4.52g、OH=1.85mmol)をトルエン存在下50℃で共沸脱水を行なった。ここへオクチル酸スズ(4.52mg)およびトルエン(6mL)を加え、50℃でメチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート(0.421g、2.22mmol)を滴下した。滴下終了後、70℃に反応温度を上げ4時間反応を継続した。<sup>1</sup>H-NMRで水酸基の結合したメチレン基のシグナル(3.8ppm)が消失したことにより、未反応の水酸基はないものと判断した。揮発分を減圧により留去し、末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た。この重合体の粘度は53Pa・sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により、4700、分子量分布は3.71であった。

(比較例1) 比較合成例1の末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対し、ジブチルスズジアセチルアセトナート1重量部を混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。50℃で20時間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は82%であった。抽出分を濃縮して<sup>1</sup>H-NMRを測定した

(19)

特開平11-130931

36

が、その中には架橋性シリル基は存在していなかった。

【0060】ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)ところ破断強度は0.21MPa、破断伸びは93%であった。

(比較合成例2)

架橋性ケイ素基含有モノマーを用いた架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

トルエン400g、アクリル酸ブチル385g、メタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル15g、アゾビスイソブチロニトリル6gを1Lフラスコ中で窒素パブリングしながら105℃で7時間重合した。トルエンを留去することにより架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)が得られた。この重合体の粘度は74Pa・sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により、8500、分子量分布は2.47であった。また、<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりの平均の水酸基の個数は1.40個であった。

(比較例2) 比較合成例2の架橋性シリル基を有する重合体100重量部に水1重量部、ジブチル錫ジメトキシイド1重量部を混合攪拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧乾燥器を用いて室温で脱泡し、50℃で10日間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は78%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)。破断強度は0.14MPa、破断伸びは69%であった。

(比較例3)

架橋性ケイ素基含有モノマーを用いた架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

トルエン210g、アクリル酸ブチル293g、メタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル7.2g、アゾビスイソブチロニトリル1.8gを1Lフラスコ中で窒素パブリングしながら105℃で7時間重合した。トルエンを留去することにより架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)が得られた。この重合体の粘度は110Pa・sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により9600、分子量分布は2.86であった。実施例2を除く実施例1から7と比較例1から3の結果を表1にまとめた。

【0061】

【表1】

(20)

特開平11-130931

37

38

| 重合体        | 実施例1<br>合成例1 | 実施例3<br>合成例2 | 実施例4<br>合成例3 | 実施例5<br>合成例4 | 実施例6<br>合成例5 | 実施例7<br>合成例6 | 比較例1<br>比較合成例1 | 比較例2<br>比較合成例2 | 比較例3<br>比較例3 |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|----------------|--------------|
| 粘度(Pa·s)   | 22           | —            | —            | 44           | —            | 100          | 53             | 74             | 110          |
| Mn         | 4900         | 5900         | 6000         | 11900        | 13900        | 25400        | 4700           | 8500           | 9800         |
| Mw/Mn      | 1.60         | 1.37         | 1.44         | 1.12         | 1.25         | 1.16         | 3.71           | 2.47           | 2.86         |
| Fn         | (2.39)       | 2.24         | 1.59         | 1.48         | 1.58         | 1.48         | (1.42)         | 1.40           | —            |
| ゲル分率(%)    | 93           | 88           | 93           | 98           | 85           | 94           | 82             | 78             | —            |
| 破断時強度(MPa) | 0.31         | 0.32         | 0.26         | 0.35         | 0.34         | 0.40         | 0.21           | 0.14           | —            |
| 破断時伸び(%)   | 35           | 34           | 75           | 77           | 66           | 323          | 83             | 69             | —            |

Fn: 一分子当たりの平均の架橋性シリル基の数  
ただし、合成例1および比較例1の値は合成中間体である水酸基末端重合体中の水酸基の数を示す。

【0062】ゴムの性質が要求される用途の場合、モジュラス/破断時強度/破断時伸びのバランスを向上させるため、重合体分子量の高分子量化が望まれる。特に本発明の様な架橋性官能基を有する重合体においては、分子量がゴム設計の重要な指標となる架橋点間分子量と密接に関連しているため、その傾向が強い。数平均分子量は架橋点間分子量を左右する重要なパラメーターの一つであり、上記物性バランスの向上のためにはこれを大きくできることが望ましい。

【0063】本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体は分子量分布を狭く制御できるので、ほぼ同じ数平均分子量の重合体と比較した場合の粘度は非常に低くなり、その結果取扱性に優れた原料となる(実施例1の粘度は比較例1の半分以下。実施例5と比較例3も同様)。また粘度に制限がある場合は、ほぼ同じ粘度ではより数平均分子量の高い重合体が合成可能なため、よりモジュラス/強度/伸びバランスの優れた硬化物が得られる(実施例7)。またリビングラジカル重合法により架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得ているため、一分子当たりの平均の架橋性シリル基の量がほぼ同じであっても、架橋性シリル基を含有しない重合体の量が少なくなり、ゲル分の高い硬化物を得ることができる(実施例5と比較例1)。

(実施例8) 硬化物の耐熱性

実施例5で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の硬化物シートの一部を150℃のオーブンに入れ、24時間後に取り出し、表面状態を観察した。表面状態に異常はなかった。

(比較合成例3)

末端に架橋性シリル基を有するポリジメチルシロキサン(シリコーン)の合成

200mlフラスコに分子量17,200の末端ビニルポリジメチルシロキサン(アズマックス製DMS-V25:不飽和基当量0.11eq/kg)97g、メチルジメトキシシラン2.3g(21.4mmol)、白金ビス(ジビニルテトラメチルジシロキサン)10<sup>-3</sup>mmolを加え、70℃で6時間反応した。得られた架橋性シリル基末端ポリジメチルシロキサンの数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)

で11900、分子量分布2.52であった。<sup>1</sup>H NMR(300MHz)で不飽和基由来のピークは消失し、ポリマー主鎖由来のケイ素原子に結合したメチルプロトンとメトキシシリル基のプロトンの強度比から求めたポリジメチルシロキサンポリマー1分子当たりの架橋性ケイ素基の個数は2であった。粘度は6ポイズであった。

(比較例4) 硬化物の耐熱性

比較合成例3の架橋性シリル基を有する重合体100重量部に水1重量部、ジブチルスズジメトキシサイド1重量部を混合攪拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧脱泡し、50℃で10日間加熱硬化させた。得られた硬化物シートの一部を150℃のオーブンに入れ、24時間後に取り出し、表面状態を観察した。表面に異常はなかった。

(比較合成例4)

末端にアリル基を有するポリイソブチレンの合成

窒素置換した2Lの耐圧ガラス製重合容器に、モレキュラーシーブスで乾燥させたエチルシクロヘキサン205mlおよびトルエン819ml、p-ジクミルクロライド2.89g(12.5mmol)を加えた。イソブチレンモノマー332ml(3.91mmol)を重合容器に導入し、次に2-メチルピリジン0.454g(4.88mmol)と四塩化チタン6.69ml(61.0mmol)を加えて重合を開始した。反応時間70分後に、アリルトリメチルシラン6.86g(60.0mmol)を加えてポリマー末端にアリル基の導入反応を行った。反応時間120分後に、反応溶液を水で洗浄したあと、溶剤を留去することにより末端にアリル基を有するポリイソブチレンを得た。

末端に架橋性シリル基を有するポリイソブチレンの合成  
上記で得られた末端にアリル基を有する重合体200gを約75℃まで昇温した後、メチルジメトキシシラン1.5[eq/ビニル基]、白金(ビニルシロキサン)錯体5×10<sup>-5</sup>[eq/ビニル基]を添加し、ヒドロシリル化反応を行った。FT-IRにより反応追跡を行い、約20時間で1640cm<sup>-1</sup>のオレフィン吸収が消失した。得られた末端に架橋性シリル基を有するポリイソブチレンの粘度は360Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で4

(21)

特開平11-130931

39

40

800、分子量分布1.52であった。また<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりの架橋性シリル基の個数は1.66個であった。

(比較例5) 硬化物の耐熱性

比較合成例4の末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に水1重量部、ジブチル錫ジメトキシド1重量部を混合攪拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減\*

\* 圧脱泡し、50℃で10日間加熱硬化させた。得られた硬化物シートの一部を150℃のオープンに入れ、24時間後に取り出し、表面状態を観察した。表面は溶解しており、一部液状物が流れ出していた。実施例8および比較例4、5の結果を表2に示した。

【0064】

【表2】

|           | 実施例8               | 比較例4        | 比較例5     |
|-----------|--------------------|-------------|----------|
| 重合体       | ポリ(アクリル酸<br>n-ブチル) | ポリジメチルシロキサン | ポリイソブチレン |
| 硬化物の耐熱性評価 | 異常なし               | 異常なし        | 表面溶解     |

【0065】本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体の硬化物は、シリコン系重合体と同レベルの耐熱性を有し、ポリイソブチレン系よりも耐熱性に優れているので、耐熱性の要求される用途に用いることができる。

(実施例9) 促進耐熱性

実施例5で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の硬化物シートの一部をサンシャイン・ウエザオ・メーターを用いて促進耐熱性試験をおこなない、表面状態の観察をおこなった。1000時間経過後も表面の溶解や変色は起こっていないかった。

(比較例6、7) 実施例5で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の硬化物の代わりに、比較例6では比較合成例4で得たシリコン系重合体を、比較例7では比較合成例5で得たポリイソブチレン系重合体を用いて実施例9と同様に促進耐熱性試験をおこなった。比較例6は1000時間経過後も表面の溶解や変色は起こっていないかった。一方比較例7では500時間経過後に表面の溶解が始まっていた。

【0066】本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体組成物は、シリコン系重合体組成物と同レベルの耐熱性を有しており、ポリイソブチレン系よりもはるかに優れているので、耐熱性の要求される用途に用いることができる。

(実施例10) 一液深部硬化性

合成例5で得た架橋性シリル基を有する重合体100重量部をトルエンで共沸脱水した。窒素雰囲気下でメチルトリメトキシシラン1重量部、ジブチルスズジアセチルアセトナート1重量部を順次添加し、サンプル瓶に密栓保存することにより一液配合物を作製した。恒温恒湿室(23℃60%RH)で1週間保存後、サンプルチューブに払い出した。払い出し24時間後に硬化部分を取り出し、その深さ方向の厚みを測定した結果、3mmであった。

(比較例8、9) 一液深部硬化性

合成例5で得た重合体の代わりに、比較例8では比較合成例4で得たシリコン系重合体を、比較例9では比較

合成例5で得たポリイソブチレン系重合体を用いて実施例9と同様に深部硬化性を測定した。比較例8の深部硬化性は3mmであった。比較例9では、表面に薄皮が張っただけで内部は硬化していなかった。本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体組成物は、シリコン系組成物と同レベルの一液深部硬化性を有しており、ポリイソブチレン系組成物よりもはるかに優れているため、一液型のシーラントなどの組成物として用いることができる。

(実施例11) 接着性

合成例5で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)100重量部に、膠質炭酸カルシウム120重量部、ジブチルアセトナート50重量部、アミノ基を有する架橋性シリル基含有化合物A-1120(日本ユニカー製)2重量部、ジブチルスズジアセチルアセトナート1重量部を加えてよく混合し、ガラス基材上にビード状に施工した。室温で7日放置後、界面に切り込みを入れて引き剥がすことにより、接着性を評価した。破壊状況は配合硬化物の凝集破壊であった。本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体の組成物は、十分な接着性を有しており、接着性のある硬化性組成物として充分用いることができる。

(実施例12) 塗装性

合成例5で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)100重量部に、酸化チタン10重量部、膠質炭酸カルシウム100重量部、重質炭酸カルシウム40重量部、オクチル酸スズ3重量部とラウリルアミン0.75重量部の反応物を加えてよく混合し、シートを作製した。シート作製の翌日に、10%の水で希釈したアクリルエマルジョン塗料(水性トップ、日本ペイント製)を塗布した。問題なく塗布できた。

(比較例10) 塗装性

実施例12において合成例5で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の代わりに比較合成例3で得た架橋性ケイ素基を有するポリジメチルシロキサンを用いて同様の試験をおこなった。塗料を塗ってもすぐにはじいてしまった。本発明の架橋性シリル基を



41

有するビニル系重合体を用いた組成物は、シリコーン系重合体を用いた組成物と異なり、十分な塗装性を有していた。したがって塗装可能なシーラントなどの硬化性組成物として用いることが可能である。

#### (実施例13) 汚染性

合成例5で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)100重量部に、酸化チタン10重量部、膠質炭酸カルシウム100重量部、重質炭酸カルシウム40重量部、オクチル酸スズ3重量部とラウリルアミン0.75重量部の反応物を加えてよく混合し、ブライマー(No.40、横浜ゴム製)を塗布した御影石の目地に充填し、屋外に暴露した。8カ月を経過しても目地周りはいきれであった。(比較例11)汚染性実施例13において合成例4で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の代わりに比較合成例3で得た架橋性シリル基を有するポリジメチルシロキサンを用いて同様の実験をおこなった。8ヶ月経過すると目地の周辺が薄黒く汚れていた。本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体を用いた組成物は、シリコーン系重合体を用いた組成物と異なり、御影石の汚染がなかった。従って汚染のないシーラントなどの硬化性組成物として用いることが可能である。

#### (実施例14) 粘着剤

合成例4と同様の処方得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)100重量部に、特殊ロジンエステル(スーパーエステルA-100、荒川化学製)の40%トルエン溶液175重量部(ロジンエステルとして70重量部)、#918(スズ触媒、三共有機製)2重量部を混合し、PETフィルム上に100 $\mu$ mのコーターを用いて塗布した。室温で1日放置後、50℃で1日加熱した。JIS Z 0237に従って、180度引き剥がし粘着力をおこなった結果、4.5N/25mmであった。本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体は、粘着剤として使用可能である。

#### (合成例7) 架橋性シリル基を有するアクリル酸-n-ブチル/メタクリル酸メチル共重合体の合成

200mlフラスコに臭化第一銅1.4g(9.8mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン1.2g(6.7mmol)、アセトニトリル20mL、酢酸ブチル80mL、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル4.4g(12.2mmol)、アクリル酸ブチル25.0g(195mmol)、メタクリル酸メチル68.4g(684mmol)、メタクリル酸メチルジメ

(22)

特開平11-130931

42

\*トキシシリルプロピル5.7g(24.4mmol)を仕込み、凍結脱気をおこなった後、窒素雰囲気下で70℃7時間反応させた。活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することにより、架橋性シリル基を有するアクリル酸-n-ブチル/メタクリル酸メチル共重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で12500、分子量分布1.55であった。得られた共重合体の65%トルエン溶液の粘度は10Pa・sであった。

10 (実施例15) 合成例8で得た共重合体の固形分100重量部に対してスズ系の硬化触媒(#918、三共有機製)1重量部を加えて、150 $\mu$ mのコーターで鋼板およびテフロンシート上に塗膜を作製した。鋼板上に作製した塗膜を室温放置2日後に測定した60°鏡面反射率は96であった。テフロンシート上に作製した塗膜を室温1日50℃3日養生した。金網に入れた塗膜片をトルエンに1日浸漬後、80℃で4時間減圧乾燥させて求めたゲル分は86%であった。

#### (比較合成例5) 架橋性シリル基を有するアクリル酸-n-ブチル/メタクリル酸メチル共重合体の合成

20 トルエン800g、アクリル酸ブチル208g、メタクリル酸メチル552g、メタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル40g、アゾビスイソブチロニトリル24gを2Lフラスコ中で窒素バブリングしながら105℃で7時間重合した。得られた架橋性シリル基を有するアクリル酸-n-ブチル/メタクリル酸メチル共重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)より7400、分子量分布は1.87であった。得られた共重合体の69%トルエン溶液の粘度は10Pa・sであった。

30 (比較例12) 実施例15と同様に比較合成例4で得た共重合体の固形分100重量部に対してスズ系の硬化触媒(#918、三共有機製)1重量部を加えて、150 $\mu$ mのコーターで鋼板およびテフロンシート上に塗膜を作製した。鋼板上に作製した塗膜を室温放置2日後に測定した60°鏡面反射率は96であった。テフロンシート上に作製した塗膜を室温1日50℃3日養生した。金網に入れた塗膜片をトルエンに1日浸漬後、80℃で4時間減圧乾燥させて求めたゲル分は71%であった。

【0067】本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体は分子量分布が狭いため、高分子量体でも粘度の上昇が小さく、ハイソリッド化が可能であるとともに、ゲル分の高い高光沢の塗料を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 09 K 3/10

C 09 K 3/10

E

// C 08 F 20/10

C 08 F 20/10

(23)

特開平11-130931

30/08  
C O 9 D 143/0430/08  
C O 9 D 143/04

(31) 優先権主張番号 特願平9-207442  
(32) 優先日 平9(1997)8月1日  
(33) 優先権主張国 日本(JP)

(72) 発明者 北野 健一  
兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘  
淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所  
内  
(72) 発明者 中川 佳樹  
兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘  
淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所  
内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-130931

(43)Date of publication of application : 18.05.1999

(51)Int.Cl.

C08L 43/04  
C08F 8/42  
C09J133/04  
C09J143/04  
C09J201/10  
C09K 3/10  
// C08F 20/10  
C08F 30/08  
C09D143/04

(21)Application number : 10-212095

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.07.1998

(72)Inventor : FUJITA MASAYUKI  
KUSAKABE MASATO  
KITANO KENICHI  
NAKAGAWA YOSHIKI

(30)Priority

|                            |                            |                       |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------|
| Priority number : 09201106 | Priority date : 28.07.1997 | Priority country : JP |
| 09207440                   | 01.08.1997                 | JP                    |
| 09207441                   | 01.08.1997                 | JP                    |
| 09207442                   | 01.08.1997                 | JP                    |

## (54) ADHERENT CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition providing a low-viscosity sealing composition, adhesive composition or coating composition without deterioration of their properties by employing as a main component a vinyl polymer containing a cross-linkable silyl group.

SOLUTION: A vinyl polymer containing a cross-linkable silyl group represented by the formula:  $[\text{Si}(\text{R}_1)_2-\text{b}(\text{Y})\text{bO}]_m-\text{Si}(\text{R}_2)_3-\text{a}(\text{Y})_a$  is employed. In the formula,  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$  are each 1-20C alkyl, 6-20 aryl, 7-20C aralkyl or  $(\text{R}')_3\text{SiO}-$  (wherein  $\text{R}'$  is 1-20C hydrocarbon);  $\text{Y}$  is hydroxyl or a hydrolyzable group;  $a$  is 0-3;  $b$  is 0-2;  $m$  is 0-19; and  $a+mb \geq 1$ . The vinyl polymer containing a cross-linkable silyl group is preferably a (meth)acrylate polymer prepared using 40 wt.% or more of a (meth)acrylic acid-based monomer. Preferably, the molecular weight distribution is narrow and the weight average molecular weight/ number average molecular weight ratio is less than 1.8.

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]  
 [Claim 1]An adhesive hardenability constituent which uses as the main ingredients a vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups shown by a general formula (1).  

$$-[\text{Si}(\text{R}^1)_{2-b}(\text{Y})_b\text{O}]_m-\text{Si}(\text{R}^2)_{3-a}(\text{Y})_a(1)$$
  
 [Each of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> among a formula An alkyl group of the carbon numbers 1-20, An aryl group of the carbon numbers 6-20, an aralkyl group of the carbon numbers 7-20, or (R')<sub>3</sub>SiO - (R') is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) three R' being the same and differing --- \*\*\*\* - when the Tori ORGANO siloxy group shown is shown and R<sup>1</sup> or two or more R<sup>2</sup> exist, they may be the same and may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydrolytic basis and two or more Y exists, they may be the same and may differ. a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2, m is an integer of 0-19. However, it shall satisfy that it is a+m>=1.]  
 [Claim 2]The adhesive hardenability constituent according to claim 1 whose ratio of weight average molecular weight and a number average molecular weight which were measured with gel permeation chromatography of a vinyl system polymer is less than 1.8.  
 [Claim 3]The adhesive hardenability constituent according to claim 1 or 2 whose vinyl system polymer is an acrylic (meta) polymer.  
 [Claim 4]It is an adhesive hardenability constituent given in any 1 paragraph among claims 1-3, wherein a manufacturing method of a vinyl system polymer is a living-radical-polymerization method.  
 [Claim 5]It is an adhesive hardenability constituent given in any 1 paragraph among claims 1-4 a manufacturing method of a vinyl system polymer using an organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound as an initiator, making a transition metal complex a catalyst, and carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer.  
 [Claim 6]It is an adhesive hardenability constituent given in any 1 paragraph among claims 1-5 which have the crosslinkable silyl groups shown by a general formula (1) in at least one molecular chain terminals.  
 [Claim 7]A process:(1) organic halogenated compound of the following [ polymer / which has at least one crosslinkable silyl groups shown by a general formula (1) / vinyl system ], Or a vinyl system polymer which has halogen at the end by using a sulfonyl halide compound as an initiator and carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst is manufactured, (2) By making a oxy anion which has an alkenyl group react, and replacing halogen, it is an adhesive hardenability constituent given in any 1 paragraph among claims 1-6 which are the polymers obtained by, to which a hydrosilane compound which has the crosslinkable silyl groups which manufactures a vinyl system polymer which has an alkenyl group at the end, and is shown by (3) general formulas (1) is made to react.  
 [Claim 8]By polymerizing by a living-radical-polymerization method, a vinyl system polymer which has the crosslinkable silyl groups shown by a general formula (1) the following process:(1) vinyl system monomers, Manufacture a vinyl system polymer and a vinyl system polymer which has an alkenyl group at the end by making a compound which (2) Continues and has at least two low alkenyl groups of polymerization nature react is manufactured, It is an adhesive hardenability constituent given in any 1 paragraph among claims 1-6 which are the polymers obtained by changed into a silyl group content substituent to which a hydrosilane compound which has the crosslinkable silyl groups which shows an end alkenyl group by the general formula 1 is made to react.

[Claim 9]It is an adhesive hardenability constituent given in any 1 paragraph among claims 1-8 containing a compound which has an organic group which has at least one of nitrogen, oxygen, and sulfur atoms in a monad as an adhesion promoter, and crosslinkable silyl groups.

[Claim 10]An adhesive hardenability constituent is a constituent given in any 1 paragraph among claims 1-9 which are sealing material compositions.

[Claim 11]The sealing material composition according to claim 10 packed up by 1 liquid type so that bridge construction hardening could be carried out by absorbing hygroscopic surface moisture.

[Claim 12]An adhesive hardenability constituent is a constituent given in any 1 paragraph among claims 1-9 which are pressure sensitive adhesive compositions.

[Claim 13]The pressure sensitive adhesive composition according to claim 12 containing a tackifier.  
 [Claim 14]An adhesive hardenability constituent is a constituent given in any 1 paragraph among claims 1-9 which are the constituents for paints.

[Claim 15]An adhesive hardenability constituent is a constituent given in any 1 paragraph among claims 1-9 which are the constituents for powder coatings.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the hardenability constituent, i.e., the adhesive hardenability constituent, which have an adhesive property or adhesiveness. Excel in weatherability and heat resistance, in more detail, since viscosity is low, deal with it, and a sex is good. And ingredient[ one J-izing is possible and it excels in the sealing material composition excellent also in paintwork and weatherability, and heat resistance, and since viscosity is low, the amount of the solvent used can be reduced remarkably (high-solid-izing), and it is related with the small constituent for paints and pressure sensitive adhesive composition of an environmental impact.

[0002]

[Description of the Prior Art]As a sealing material composition which is excellent in weatherability and heat resistance until now, it has the hydroxyl group or hydrolytic basis combined with the silicon atom, and the sealant of the silicone series containing the silicon content group (henceforth crosslinkable silyl groups) which can construct a bridge by forming a siloxane bond is known well, and is widely used for the building use etc. The theme of the sealing material of a polyisobutylene system which has crosslinkable silyl groups at the end is carried out as a weatherproof sealing material new type these days. Even if it does not add a tackifier, acrylic pressure sensitive adhesive has the adhesion characteristics which balance was able to take, and is produced in large quantities along with the crude rubber system binder. Since cohesive force is insufficient for especially acrylic pressure sensitive adhesive from the problem of a molecular weight and molecular weight distribution, generally this has been improved according to bridge construction. As a crosslinking method, various kinds of forms are developed and For example, a polyisocyanate compound, The method of adding cross linking agents, such as an epoxy compound, polyvalent carboxylic acid, polyamine compound, phenol resin, and sulfur compounds, or the method of making the acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups construct a bridge under condensation catalyst existence is proposed.

Especially the binder that uses as the main ingredients the acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups has the feature of excelling in weatherability, in order to carry out bridge construction hardening by a siloxane bond.

[0003]By carrying out bridge construction hardening under existence of a suitable condensation catalyst, the coat excellent in weatherability is obtained and the vinyl system which has crosslinkable silyl groups in intramolecular, or (meta) the acrylic polymer is used as a high weatherability paint of a solvent system and a drainage system.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Although the silicone system sealing compound is excellent in movement-proof nature, low-temperature workability, etc. other than weatherability, that the adhesion of a paint is bad, polluting the masonry joint circumference, etc. are pointed out as a fault. Although the polyisobutylene system sealing material is excellent also in moisture permeability-proof besides weatherability, since viscosity is high and workability cannot let a bad thing and hygroscopic surface moisture pass easily, it is pointed out that ingredient[ one J-izing is difficult etc. On the other hand, it is known that weatherability is good and the vinyl system or (meta) the acrylic polymer has the possibility as base polymer for high weatherability sealing materials. Although the vinyl system which has crosslinkable silyl groups as mentioned above, or (meta) the acrylic polymer is put in practical use as a high weatherability paint, it is manufactured by usually carrying out

copolymerization of the acrylic system monomer which has crosslinkable silyl groups (meta), and other vinyl system monomers. For this reason, since the silyl group which is a cross-linking group is introduced at random into the chain, it is rather difficult to use for the elastic sealing compound as which a low modulus quantity extension characteristic is required. When the vinyl system or (meta) the acrylic polymer had crosslinkable silyl groups in the main chain terminal, it was expected to be able to use as a weatherproof sealing material new type, but it was not easy to manufacture such (meta) an acrylic polymer until now. When the binder using the acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups (meta) also uses a low molecular weight body in order to hypoviscosity-ize it since the silyl group is introduced at random into the chain, The interval of the point constructing a bridge becomes small and the bridge construction thing produced by making a silyl group construct a bridge has the problem that elastic character required for a binder is not obtained. In order to give elastic character to a binder, this polymer is used as the amount object of polymers, the amount of the silyl group content monomer used which carries out copolymerization is lessened, and there is the method of enlarging the interval of the point constructing a bridge. However, since it will become hyperviscosity or a solid if this polymer is used as the amount object of polymers, in order to use it as a binder, it is necessary to hypoviscosity-ize using quite a lot of solvents. After carrying out coating of the solvent type binder to substrates, such as a film, it vaporizes a solvent. Since a lot of thermal energies may be consumed to this, and it may become a cause of an outbreak of a fire or it may have an adverse effect on a human body, solvent[ non-]-izing or high solid-ization is called for and there is a limit in polymers quantification of a polymer. Using for base polymer of a binder the acrylic copolymer in which the silyl functional group which the molecular weight of an acrylic (meta) polymer is comparatively small in order to solve this problem, and is hypoviscosity enough, and causes bridge construction or chain extension was introduced into the end of the polymer is proposed. However, it was not easy to manufacture until now the acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end (meta). These days, the solvent type paint with which a lot of solvents vaporize from the rise of concern to earth environment is kept at arm's length, and much more high solid-ization of the paint is called for. In order to attain high solid-ization of a vinyl system or (meta) acrylic lacquer generally, in order to secure the plasticity at the time of coating, hypoviscosity-izing is required, and it is necessary to make the molecular weight of a polymer small. However, when a molecular weight is made small, there is a problem that the weatherability which a vinyl system or (meta) an acrylic polymer originally has will be lost. As one method of solving this, a vinyl system or (meta) the molecular weight distribution of an acrylic polymer, That is, the ratio (Mw/Mn) of the weight average molecular weight (Mw) and the number average molecular weight (Mn) which were measured with gel permeation chromatography is made small, and how to attain high solid-ization can be considered by lowering the viscosity of a polymer. However, the vinyl system or (meta) the acrylic polymer used for a paint is usually manufactured by free radical polymerization, and only the large (2 or more [ Usually ] ) polymer of molecular weight distribution is obtained. It was not easy to obtain the narrow vinyl system or (meta) the acrylic polymer of molecular weight distribution until now. If a molecular weight is made small for hypoviscosity-izing, when the interval of the point constructing a bridge becomes short and hardens in connection with it, it will become a coat with dramatically high crosslinking density. As a result, the problem that the coat obtained is very deficient in elastic character, and it cannot follow in footsteps of modification [ a coated object ] is produced. One means to solve this problem is using the vinyl system which has a silyl group which is a cross-linking functional group at the end of a main chain, or (meta) an acrylic polymer as the main ingredients of a paint. Maintaining a molecular weight at suitable length by having crosslinkable silyl groups at the end, distance between the points constructing a bridge can be effectively made large, and, as a result, elastic character can be given to the coat after hardening. However, it was not easy to manufacture until now the vinyl system which has crosslinkable silyl groups at the end, or (meta) an acrylic polymer. In order to obtain the sealing material composition which needs the hardened material of high elongation, a pressure sensitive adhesive composition, and a coating composition, As a trial which compounds the acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end (meta), for example, In JP.3-14088B, an acrylic system monomer (meta) Crosslinkable-silyl-groups content mercaptan, In [ again ] JP.4-55444B, the method of polymerizing under existence of the disulfide which has crosslinkable silyl groups, and the radical polymerization initiator which has crosslinkable silyl groups, The method of polymerizing an acrylic system monomer under existence of a

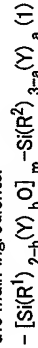
crosslinkable-silyl-groups content hydrosilane compound or a tetra halo silane is indicated. However, it is difficult to introduce crosslinkable silyl groups into both ends certainly, and these methods are insufficient in the field of hardenability — a gel fraction is low. By using hydroxyl group content polysulfide for JP 6-211922,A in large quantities to an initiator, First, the acrylic polymer which has a hydroxyl group at the end is compounded, and the room-temperature-curing nature constituent using the acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end obtained by changing a hydroxyl group further (meta) is indicated. Although the acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups by a comparatively high ratio at the end in this method is obtained, hydroxyl group content polysulfide which is an expensive chain transfer agent must be used in large quantities, and there is a manufacturing process top problem. Since molecular weight distribution becomes large, there is also a problem that the viscosity of a polymer becomes high. Namely, in order to obtain an adhesive hypoviscosity hardenability constituent, a sealing material composition, a pressure sensitive adhesive composition, and a coating composition, without reducing physical properties, it is required to obtain the narrow vinyl system or (meta) the acrylic polymer of molecular weight distribution which has crosslinkable silyl groups in an end or a main chain, but. It was not easy to manufacture until now the acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end (meta).

[0005]

[Means for Solving the Problem]By using a vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups as the main ingredients of an adhesive hardenability constituent, it found out solving an aforementioned problem and this invention was reached.

[0006]

[Embodiment of the Invention]This invention is an adhesive hardenability constituent using the vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups shown by a general formula (1) as the main ingredients.



[Each of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> among a formula The alkyl group of the carbon numbers 1-20, The aryl group of the carbon numbers 6-20, the aralkyl group of the carbon numbers 7-20, or (R')<sub>3</sub>SiO - (R')<sub>3</sub> is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) three R' being the same and differing

— \*\*\*\* — when the Tori ORGANO siloxy group shown is shown and R<sup>1</sup> or two or more R<sup>2</sup> exist, they may be the same and may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydrolytic basis and two or more Y exists, they may be the same and may differ. a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2. m is an integer of 0-19. However, it shall satisfy that it is a+mb>=1.]

Especially as a hydrolytic basis shown by the above-mentioned Y, it is not limited, but can use a publicly known thing conventionally, and specifically, The point of hydrogen, a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, a KETOKISHI mate group, an amino group, an amide group, an aminoxy group, a sulfinhydril group, an alkenyloxy group, etc. being mentioned, and hydrolysis nature being mild and being easy to deal with it to especially an alkoxy group is preferred. This hydrolytic basis and a hydroxyl group can be combined with one silicon atom in the 1-3 ranges, and total of a+mb, i.e., a hydrolytic basis, has the preferred range of 1-5. When a hydrolytic basis and a hydroxyl group join together in [ two or more ] a cross-linking silicon group, they may be the same or may differ. The number of the silicon atoms which constitute a cross-linking silicon compound may be one, and although it may be two or more pieces, there may be a case of the silicon atom connected by the siloxane bond to about 20 pieces.

[0007]As a monomer which constitutes the main chain of the vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups of a general formula (1), there are no restrictions in particular and various kinds of things can be used. Especially as a vinyl system monomer used for manufacture of the main chain of the vinyl system polymer of this invention, it is not limited but various kinds of things can be used. If it illustrates, acrylic acid (meta), methyl acrylate (meta), (Meta) Ethyl acrylate, acrylic acid (meta)-n-propyl, acrylic acid (meta) isopropyl, (Meta) Acrylic acid-n-butyl, isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic acid-tert-butyl, acrylic acid (meta)-n-pentyl, (Meta) Acrylic acid-n-hexyl, acrylic acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic acid-n-heptyl, acrylic acid (meta)-n-octyl, (Meta) Acrylic acid-2-ethylhexyl, acrylic acid (meta) nonyl, (Meta) Decyl acrylate, acrylic acid (meta) dodecyl, acrylic acid (meta) phenyl, (Meta) Acrylic acid toluyl, acrylic acid (meta) benzyl, acrylic acid (meta)-2-methoxy ethyl, (Meta) Acrylic acid-3-methoxy propyl, acrylic acid (meta)-2-hydroxyethyl,

(Meta) Acrylic acid-2-hydroxypropyl, acrylic acid (meta) stearyl, metaglycidyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) 2-aminoethyl, gamma-(methacryloyl oxypropyl) trimethoxysilane, the ethylenoxide addition of acrylic acid (meta), (Meta) Acrylic acid trifluoromethyl methyl, an acrylic acid (meta) 2-trifluoro methyl, (Meta) Acrylic acid-2-perfluoro ethylethyl, acrylic acid (meta) 2-perfluoro ethyl-2-perfluoro butylethyl, (Meta) Acrylic acid 2-perfluoro ethyl, acrylic acid (meta) perfluoro methyl, (Meta) Acrylic acid JIPA fluoromethylmethyl, acrylic acid (meta) 2-perfluoro methyl-2-perfluoro ethylmethyl, (Meta) Acrylic acid 2-perfluoro hexylethyl, acrylic acid (meta) 2-perfluoro decylethyl, (Meta) Acrylic acid series (meta) monomers, such as acrylic acid 2-perfluoro hexadecylethyl; Styrene, Styrene system monomers, such as vinyltoluene, alpha-methylstyrene, KURORU styrene, styrene sulfonic acid, and its salt; Perfluoro ethylene, Monoalkyl ester and dialkyl ester of silicon content vinyl system monomer, maleic anhydrides, such as fluoride content vinyl monomer, vinyltrimethoxysilane, such as perfluoro propylene and vinylidene fluoride, and vinyltriethoxysilane, maleic acid, and maleic acid; Fumaric acid, Monoalkyl ester and dialkyl ester of fumaric acid; Maleimide, Methylmaleimide, ethylmaleimide, propyl maleimide, butylmaleimide, Hexylmaleimide, octylmaleimide, dodecylmaleimide, stearyl maleimide, Maleimide system monomers, such as phenylmaleimide and cyclohexylmaleimide; Acrylonitrile, Nitrile group content vinyl system monomers, such as a methacrylonitrile; Acrylamide, Amide group content vinyl system monomers, such as methacrylamide; Vinyl acetate, Conjugated dienes, such as alkenes; butadiene, such as vinyl ester, ethylene, such as vinyl propionate, vinyl pivalate, benzoic acid vinyl, and vinyl cinnamic acid, and propylene, and isoprene; VCM/PVC, a vinylidene chloride, an allyl chloride, allyl alcohol, etc. are mentioned. These may be used independently, and even if it carries out copolymerization of the plurality, they are not cared about. Acrylic acid (meta) expresses acrylic acid and/or, or methacrylic acid with the above-mentioned expressive form.

[0008]The acrylic (meta) polymer obtained by compounding the crosslinkable silyl groups of a general formula (1) in the above-mentioned monomer with the vinyl system polymer which it has at least one piece, using an acrylic acid series (meta) monomer 40% of the weight or more is more preferred from a physical-properties side. Although there is no restriction in particular about the molecular weight of the vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups, it is preferred that it is in the range of 500-100000. The original characteristic of a vinyl system polymer is it hard to be revealed that a molecular weight is 500 or less, and handling becomes it difficult that it is 100000 or more.

[0009]There is no restriction in particular about the ratio (Mw/Mn) of the weight average molecular weight (Mw) and the number average molecular weight (Mn) which measured crosslinkable silyl groups according to the molecular weight distribution of the vinyl system polymer which it has at least one piece, i.e., gel permeation chromatography. However, in order easily and to acquire hardened material physical properties sufficient moreover, the molecular weight distribution of narrow one is preferred. [ by stopping low the viscosity at the time of considering it as an adhesive hardenability constituent ] It is 1.3 or less still more preferably 1.4 or less still more preferably 1.5 or less still more preferably 1.6 or less still more preferably 1.7 or less more preferably [ as a value of molecular weight distribution, less than 1.8 are preferred, and ].

[0010]The vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups can be obtained by the various polymerizing methods, and the method in particular is not limited. By however, the point of the flexibility of a monomer, and the ease of control to a radical polymerization method. The vinyl system polymer which has a specific functional group which can introduce crosslinkable silyl groups directly or can be changed into crosslinkable silyl groups at one step or several steps of reactions is obtained. The method of obtaining the vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups is more preferred by changing this specific functional group into crosslinkable silyl groups.

[0011]The radical polymerization method used in the method of compounding the vinyl system polymer which has a specific functional group containing crosslinkable silyl groups, it can classify into the "control radical polymerization method" which can introduce a specific functional group into "the general radical polymerization method" to which copolymerization of the monomer which has a specific functional group, and the vinyl system monomer is only carried out, and to carry out, and the position by which the end etc. were controlled using an azo compound, a peroxide, etc. as a polymerization initiator. "A general radical polymerization method" is a simple method, and it is [ method ] usable also in this invention. However, since the monomer which has a specific functional

group in this method is not introduced into a probable polymer, when it is going to obtain a polymer with a high rate of organic-functions-izing. It is necessary to use this monomer quite in large quantities, and there is a problem that the rate of a polymer that this specific functional group is not introduced becomes large, by use in small quantities conversely. Since it is a free radical polymerization, the problem that only a large polymer with high viscosity is obtained also has molecular weight distribution. A "control radical polymerization method" further, By polymerizing using the chain transfer agent which has a specific functional group. It can classify into the "living-radical-polymerization method" the polymer of the molecular weight as a design is obtained mostly, by growing without the "chain transfer agent method" the vinyl system polymer which has a functional group at the end is obtained, and a polymerization growth end causing a termination reaction etc.

[0012]Although the "chain transfer agent method" can obtain a polymer with a high rate of organic-functions-izing and it is usable also in this invention, the chain transfer agent which has quite a lot of specific functional groups to an initiator is required, and there is a problem on the financial side also including processing. Like the above-mentioned "general radical polymerization method", since it is a free radical polymerization, the problem that only the polymer whose viscosity it is large and is high is obtained also has molecular weight distribution.

[0013]Unlike these polymerizing methods, a "living-radical-polymerization method". Since a rate of polymerization is high, and the termination reaction by radical coupling etc. occurs easily, though it is a radical polymerization made difficult [control]. While a termination reaction does not occur easily and the narrow polymer (Mw/Mn is 1.1 to about 1.5) of molecular weight distribution is obtained, a molecular weight is freely controllable by the preparation ratio of a monomer and an initiator.

[0014]Therefore, since the monomer which can obtain a polymer with molecular weight distribution narrow [a "living-radical-polymerization method"] and low viscosity, and also has a specific functional group can be introduced into the almost arbitrary positions of a polymer, As a manufacturing method of the vinyl system polymer which has the above-mentioned specific functional group, it is more desirable. Although living polymerization means the polymerization in which an end always continues having activity and the chain grows in the narrow sense, the pseudo-living polymerization which grows while that by which the end was inactivated, and the activated thing are generally in an equilibrium situation is also included. The definition in this invention is also the latter.

[0015]As for the "living-radical-polymerization method", research is positively made into various groups in recent years. As the example, for example A journal OBU American chemical society (J. Am.Chem.Soc.), 1994, 116 volumes, the thing using a cobalt porphyrin complex as shown in 7943 pages, Macro leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules), 1994, The thing using radical scavengers, such as a nitroxide compound as shown in 27 volumes and 7228 pages. The "atom transfer radical polymerization" (Atom Transfer Radical Polymerization:ATRP) etc. which uses an organic halogenated compound etc. as an initiator and makes a transition metal complex a catalyst is raised.

[0016]Also in a "living-radical-polymerization method", an organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, The "atom-transfer-radical-polymerization method" which polymerizes a vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst. As a manufacturing method of the vinyl system polymer which in addition to the feature of the above-mentioned "living-radical-polymerization method" has halogen comparatively advantageous to a functional group conversion reaction etc. at the end, and has a specific functional group from the flexibility of a design of an initiator or a catalyst being large, it is still more desirable. As this atom-transfer-radical-polymerization method, Matyjaszewski et al. [for example, J. Journal OBU American chemical society (J. Am.Chem.Soc.) 1995, 117 volumes, 5614 pages, macro leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules) 1995, 28 volumes, 7901 pages, science (Science) 1996, 272 volumes, 28 volumes, 1721 pages, etc. will be mentioned in 866 pages, WO 96/No. 30421 gazette, WO 97/No. 18247 gazette or Sawamoto et al., and macro leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules) 1995. [0017]The organic halogenated compound which has an organic halogenated compound, especially a reactant high carbon-halogen bond in this atom transfer radical polymerization. (For example, the carbonyl compound which has halogen in an alpha position and the compound which has halogen in a benzylic position), or a sulfonyl halide compound is used as an initiator. As a transition metal complex used as a catalyst of the above-mentioned atom transfer radical polymerization, the complex used as

a central metal can use the 7th fellows of the periodic table, eight fellows, nine fellows, ten fellows, and 11 group elements. As a desirable thing, the complex of zerovalent copper, univalent copper, a divalent ruthenium, divalent iron, or divalent nickel is mentioned. Especially, a copper complex is preferred. If a univalent copper compound is illustrated concretely, they will be a cuprous chloride, the first copper of bromination, a cuprous iodide, a cuprous cyanide, copper I oxide, the first copper of perchloric acid, etc. When using a copper compound, in order to improve catalytic activity 2,2-bipyridyl and its derivative, Ligands, such as polyamine, such as a 1,10-phenanthroline and its derivative, tetramethylethylenediamine, pentamethyl diethylenetriamine, and hexamethyl tris(2-aminoethyl) amine, are added. The trisphenyl phosphine complex (RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) of divalent ruthenium chloride is also preferred as a catalyst. When using a ruthenium compound as a catalyst, aluminum alkoxides are added as an activator. The screw triphenyl phosphine complex of divalent iron (FeCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). The screw triphenyl phosphine complex (NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) of divalent nickel and the screw tributyl phosphine complex (NiBr<sub>2</sub>(PBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) of divalent nickel are also preferred as a catalyst.

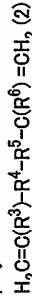
[0018]As a monomer of a vinyl system used in this polymerization, there are no restrictions in particular and all the already illustrated things can be used conveniently. The above-mentioned polymerization reaction can be performed in a non-solvent or various kinds of solvents. As a solvent, for example Hydrocarbon system solvent; diethylether, such as benzene and toluene, Ether system solvents, such as a tetrahydrofuran; Halogenated hydrocarbon system solvent; acetone, such as a methylene chloride and chloroform, Ketone solvent, such as methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone; Methanol, Ethanol, propanol, isopropanol, n-butyl alcohol, Alcoholic solvent, such as tert-butyl alcohol; Carbonate system solvents, such as ester solvent; ethylene carbonate, such as nitrile system solvent; ethyl acetate, such as acetonitrile, propionitrile, and benzonitrile, and butyl acetate, and propylene carbonate, etc. are mentioned. These can be independent, or can mix two or more sorts, and can be used. The above-mentioned polymerization can be performed in 0-200 \*\*, and it is the range of room temperature -150 \*\* preferably.

[0019]Although the vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups shown by the general formula 1 can be obtained using the method of illustrating below, it is not necessarily limited to these. As a synthesizing method of the vinyl system polymer which it has at least one piece, crosslinkable silyl groups, (A) The hydrosilane compound which has crosslinkable silyl groups in the vinyl system polymer which has at least one alkenyl group, By the method (C) radical

polymerization which makes the compound which has in a monad a basis which can react to crosslinkable silyl groups and a hydroxyl group like an isocyanate group react to the vinyl system polymer which has at least one method (B) hydroxyl group made to add under hydrosilylation catalyst existence. When compounding a vinyl system polymer by the method (D) radical polymerization to which the compound it has a compound, and the alkenyl group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature in one molecule is made to react when compounding a vinyl system polymer, Method, etc. to which the compound which has stable carbanion with crosslinkable silyl groups in one molecule in the vinyl system polymer which has at least one high carbon-halogen bond of method (E) reactivity which uses the chain transfer agent which has crosslinkable silyl groups is made to react are raised.

[0020]The vinyl system polymer which has at least one alkenyl group used by the method of (A) is obtained by various methods. Although a synthesizing method is illustrated below, it is not necessarily limited to these.

(A-a) A method to which the compound it has a compound and an alkenyl group of polymerization nature and a low alkenyl group of polymerization nature in a monad which is mentioned, for example to the following general formula (2) when compounding a vinyl system polymer by a radical polymerization is made to react as the 2nd monomer.



(Among the formula, R<sup>3</sup> may show hydrogen or a methyl group, and R<sup>4</sup> shows -C(O) O- or o-, m-, and p-phenylene group, R<sup>5</sup> may show the divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1-20, and it may include one or more ether bonds.) R<sup>6</sup> shows hydrogen or the alkyl group of the carbon numbers 1-10, the aryl group of the carbon numbers 6-10, or the aralkyl group of the carbon numbers 7-10

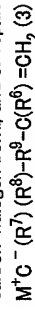


Although there is no restriction at the stage to which the compound it has a compound and an alkenyl group of polymerization nature and a low alkenyl group of polymerization nature in a monad is made to react, it is especially living radical polymerization. When it expects rubber character, it is preferred to make it react as the 2nd monomer after the telophase of a polymerization reaction or the ending reaction of a predetermined monomer.

[0027](A-b) When compounding a vinyl system polymer by living radical polymerization, A method to which the compound which has at least two low alkenyl groups of polymerization nature, such as 1,5-hexadiene, 1,7-octadiene, and 1,9-decadiene, for example is made to react after the telophase of a polymerization reaction, or the ending reaction of a predetermined monomer.

(A–C) How to make various kinds of organic metallic compounds which have an alkanyl group like organic tin, such as allyl tributyl tin and allyl trioctyl tin, for example react to the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon–halogen bond, and to replace halogen by it.

[0022](A-d) How to make the stabilization carbanion which has an alkenyl group which is mentioned to a general formula (3) react to the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond, and to replace halogen by it.

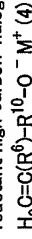


the inside of a formula, and  $R^6$  — the above — both  $R^7$  and  $R^8$  are electron withdrawing groups which stabilize carbanion  $C^-$ , or, in one side, another side shows hydrogen, the alkyl group of the carbon numbers 1-10, or a phenyl group by said electron withdrawing group.  $R^2$  may show the divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1-10, and may include one or more ether bonds.  $M^+$  shows alkali metal ion or the 4th class ammonium ion.

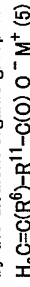
As an electron withdrawing group of  $R^7$  and  $R^8$ , especially the thing that has the structure of  $-\text{CO}_2\text{R}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ , and  $-\text{CN}$  is preferred.

[0023](A-e) To the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond. For example, make the metal simple substance or organic metallic compound like zinc act, and an eno rate anion is prepared. How to make after an appropriate time react to the electrophilicity compound which has alkanyl groups, such as an alkanyl group content compound which has a leaving group like halogen or an acetyl group, a carbonyl compound which has an alkanyl group, an isocyanate compound which has an alkanyl group, and acid halide which has an alkanyl group.

[0024](A-f) How to make the oxy anion or carboxylate anion which has an alkenyl group as shown, for example in the general formula (4) or (5) react to the vinyl system polymer which has at least one reactive high carbon-halogen bond, and to replace halogen by it.



(R<sup>6</sup> and M<sup>+</sup> are the same as the above among a formula.) R<sup>10</sup> may include one or more ether bonds by the divalent organic group of the carbon numbers 1-20.



(R<sup>2</sup> and M<sup>2</sup> are the same as the above among a formula.) It is mentioned that R<sup>11</sup> may include one or more ether bonds by the divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1–20 etc. [0025] The synthetic method of the vinyl system polymer which has at least one above-mentioned reactant high carbon-halogen bond as an example, (E–a) carbon tetrachloride as shown in JP 4-132706A in a radical polymerization, ethylene chloride, carbon tetrabromide, and a methylene bromide — how (chain transfer agent method) to use a halogenide [like ] for a chain transfer agent.

[2026] (E-b) The above organic halogenated compounds etc. are used as an initiator, and although atom-transfer-radical-polymerization method; etc. which make a transition metal complex a catalyst are mentioned, it is not necessarily limited to these. Although the vinyl system polymer which has at least one alkenyl group is possible also for obtaining from the vinyl system polymer which has at least one hydroxyl group and can use the method of illustrating below, it is not necessarily limited to these. How to make a base like sodium methoxide (A-g) act on the hydroxyl group of the vinyl system polymer which has at least one hydroxyl group, and make it react to an alkenyl group content halogenide like an allyl chloride.

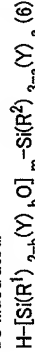
[0027](A-h) A method to which alkenyl group content isocyanate compounds, such as an allylisocyanate, are made to react.

(A-i) A method (meta) to which alkenyl group content acid halide like acrylic acidchloride is made to react under base existence, such as pyridine.

(A-j) Method; etc. which make alkenyl group content carboxylic acid, such as acrylic acid, react under existence of an acid catalyst are mentioned.

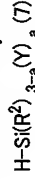
[2028]When halogen does not participate in the method of introducing an alkenyl group like this invention (A-a) (A-b) directly, it is preferred to compound a vinyl system polymer using a living-radical-polymerization method. The method of the point that control is easier to (A-b) is still more preferred. When introducing an alkenyl group by changing halogen of the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond. The organic halogenated compound which has at least one reactant high carbon-halogen bond. Or it is preferred to use the vinyl system polymer which is obtained by using a sulfonyl halide compound as an initiator and carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst (atom-transfer-radical-polymerization method) and which has at least one reactant high carbon-halogen bond at the end. The method of the point that control is easier to (A-f) is still more preferred

[0029] Although there is no restriction in particular as a hydrosilane compound which has crosslinkable silyl groups, if a typical thing is shown, the compound shown by a general formula (6) will be illustrated.



(R<sup>1</sup> R<sup>2</sup> a. b. m. and Y are the same as the above among a formula.)

Also in these hydrosilane compound, it is especially a general formula (7).

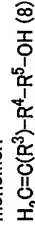


the compound which has a cross-linking group shown by (the inside of a formula,  $R^2$ , Y, and a are the same as the above) — acquisition — it is desirable from an easy point.

[0030] When making the hydrosilane compound which has the above-mentioned crosslinkable silyl groups add to an alkenyl group, a transition metal catalyst is usually used. The thing which, for example, made carriers, such as a platinum simple substance, alumina, silica, and carbon black, distribute a platinum solid as a transition metal catalyst, A complex with chloroplatinic acid, chloroplatinic acid, alcohol, aldehyde, ketone, etc., a platinum-olefin complex, and a platinum (0)-divinyl tetramethyl disiloxane complex are mentioned. As an example of catalysts other than a platinum compound,  $\text{RhCl(PPh}_3)_3$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ , etc. are mentioned.

[0031](B) And the manufacturing method of the vinyl system polymer which has at least one hydroxyl group used by the method of (A-g) - (A-j) is not limited to these methods, although the following methods are illustrated.

(B-a) A method to which the compound it has a compound, and the alkenyl group and hydroxyl group of polymerization nature in a monad which is mentioned, for example to the following general formula (8) when compounding a vinyl system polymer by a radical polymerization is made to react as the 2nd monomer.



(The inside of a formula,  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^5$  are the same as the above)

Although there is no restriction at the stage to which the compound it has a compound, and the alkenyl group and hydroxyl group of polymerization nature in a monad is made to react, it is especially living radical polymerization, and when it expects rubber character, it is preferred to make it react as the 2nd monomer after the telophase of a polymerization reaction or the ending reaction of a predetermined monomer.

**[0032](B-b)** A method to which 10-UNDESE Norian, 5-hexenol, and alkenyl alcohol like allyl alcohol are made to react after the telephase of a polymerization reaction, or the ending reaction of a predetermined monomer for example when compounding a vinyl system polymer by living radical polymerization.

(B–c) For example, the method of carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer, using so much a hydroxyl group content chain transfer agent like the hydroxyl group content polysulfide shown in JP 5-262808A.

(B-d) For example, the method of carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer using hydrogen peroxide or a hydroxyl group content initiator as shown in JP,6-239912,A and JP,8-283310,A.

(B-e) For example, the method of carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer, using alcohols as shown in JP,8-116312,A superfluously.

(B-f) For example, the method of introducing a hydroxyl group into an end by making halogen of the vinyl system polymer which has a reactant high carbon-halogen bond in at least one piece react to hydrolysis or hydroxyl group-containing compound by a method as shown in JP,4-132706,A etc.

(B-g) How to make the stabilization carbanion which has a hydroxyl group which is mentioned to a general formula (9) react to the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond, and to replace halogen by it.



(The same as the inside of a formula,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ , and \*\*\*\*\*)

As an electron withdrawing group of  $R^7$  and  $R^8$ , especially the thing that has the structure of  $-CO_2R$ ,  $-C(O)R$ , and  $-CN$  is preferred.

[0033][B-h] How to, make the metal simple substance or organic metallic compound like zinc act on the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond for example, to prepare a eno rate anion, and to make aldehyde or ketone react to after an appropriate time.

(B-i) How to make the oxy anion or carboxylate anion which has a hydroxyl group as shown, for example in the general formula (10) or (11) react to the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond, and to replace halogen by it.



(The inside of a formula,  $R^{10}$ , and  $M^+$  are the same as the above)



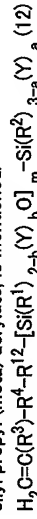
(The inside of a formula,  $R^{11}$ , and  $M^+$  are the same as the above)

\*\*\* is mentioned.

[0034]When halogen does not participate in the method of introducing a hydroxyl group like (B-a) - (B-e) in this invention directly, it is preferred to compound a vinyl system polymer using a living-radical-polymerization method. The method of the point that control is easier to (B-b) is still more preferred. When introducing a hydroxyl group by changing halogen of the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond. Obtain by using an organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound as an initiator, and carrying out the radical polymerization of the vinyl system monomer by making a transition metal complex into a catalyst (atom-transfer-radical-polymerization method). It is preferred to use for an end the vinyl system polymer which has at least one reactant high carbon-halogen bond. The method of of the point that control is easier to (B-i) is still more preferred.

[0035]As a compound which has in a monad a basis which can react to crosslinkable silyl groups and a hydroxyl group like an isocyanate group. For example, gamma-isocyanate propyltrimethoxysilane, gamma-isocyanate propylmethyl dimethoxysilane, gamma-isocyanate propyl triethoxysilane, etc. are mentioned, and the catalyst of a urethane-ized reaction generally known as occasion demands can be used.

[0036]As a compound it has a compound, and the alkenyl group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature in the monad used by the method of (C). For example, what is shown with following general formulas (12), such as trimethoxysilylpropyl (meta) acrylate and methyl dimethoxy silyl propyl (meta) acrylate, is mentioned.

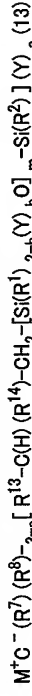


( $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , Y, a, b, and m are the same as the above among a formula.)  $R^{12}$  may include one or more ether bonds by the divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1-20.

Especially although there is no restriction in particular at the stage to which the compound it has a compound, and the alkenyl group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature in a monad is made to react, it is living radical polymerization. When it expects rubber character, it is preferred to make it react as the 2nd monomer after the telophase of a polymerization reaction or the ending reaction of a predetermined monomer. The hydrosilane etc. which have the mercaptan which has

crosslinkable silyl groups and crosslinkable silyl groups which are used by the chain transfer agent method of (D), and which are shown in JP,3-14068,B and JP,4-55444,B as a chain transfer agent which has crosslinkable silyl groups are mentioned.

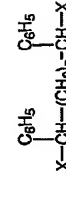
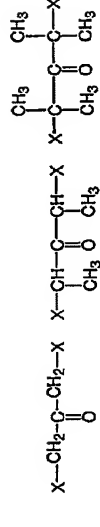
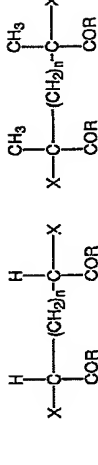
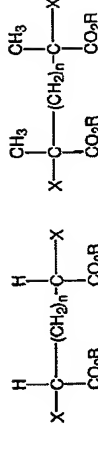
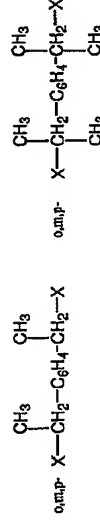
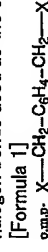
[0037]The vinyl system polymer which is used by the method of (E) and which has at least one reactant high carbon-halogen bond can be obtained by the method of (E-a) - (E-b) as above-mentioned. What is shown by a general formula (13) as a compound having crosslinkable silyl groups and stabilization carbanion is mentioned into a monad.



(It is the same as  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ , Y, a, b, m, and \*\*\*\*\*) among a formula.)  $R^{14}$  in which  $R^{13}$  may include one or more ether bonds by the divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1-10 shows hydrogen or the alkyl group of the carbon numbers 1-10, the aryl group of the carbon numbers 6-10, or the aralkyl group of the carbon numbers 7-10.

As an electron withdrawing group of  $R^7$  and  $R^8$ , especially the thing that has the structure of  $-CO_2R$ ,  $-C(O)R$ , and  $-CN$  is preferred.

[0038]The vinyl system polymer which crosslinkable silyl groups has at the end of an at least one-piece chain. In order to obtain an organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound by the polymerizing method using an initiator and a transition metal complex as a catalyst. It is preferred to use as an initiator the organic halogenated compound which has two or more reactant high carbon-halogen bonds used as the starting point, or a sulfonyl halide compound. As those examples, [0039]

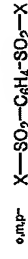
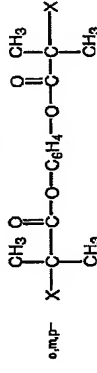
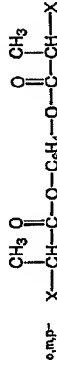
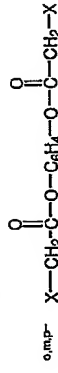
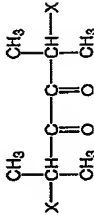
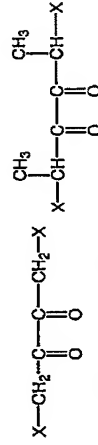
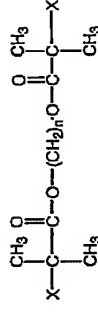
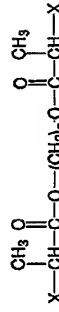
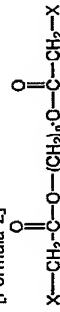


[0040](R expresses the alkyl group of the carbon numbers 1-20, the carbon number 6 - 20 aryl groups or the carbon number 7 - 20 aralkyl groups among a formula.)  $C_6H_4$  expresses a phenylene

group, n expresses the integer of 0-20. X expresses chlorine, bromine, or iodine.

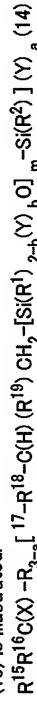
[0041]

[Formula 2]



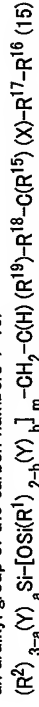
[0042][X expresses chlorine, bromine, or iodine among a formula.) n expresses the integer of 0-20.  $\text{C}_6\text{H}_4$  expresses a phenylene group, etc. — it is raised. Besides the above, the vinyl system polymer which has crosslinkable silyl groups at the end of an at least one-piece chain can be obtained. If the organic halogenated compound which has crosslinkable silyl groups is used as an initiator, the vinyl system polymer which has crosslinkable silyl groups in one end and in which other ends have the structure of the general formula 2 will be obtained. Thus, if halogen of the stop end of the polymer obtained is changed into a crosslinkable-silyl-groups content substituent, the vinyl system polymer which has crosslinkable silyl groups in both ends can be obtained. The already indicated method can be used as the converting method.

[0043]Although there is no restriction in particular as an organic halogenated compound which has crosslinkable silyl groups, what has the structure shown, for example in the general formula (14) and (15) is illustrated.



( $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , a, b, m, X, and Y are the same as the above among a formula.) Independently  $\text{R}^{15}$  and  $\text{R}^{16}$  Hydrogen or an alkyl group of the carbon numbers 1-20. An aryl group of the carbon numbers 6-20. an aralkyl group of the carbon numbers 7-20 or a thing mutually connected in the other end, and  $\text{R}^{17}$

show  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$  or  $\text{O}-$ , m-, and p-phenylene group.  $\text{R}^{19}$  in which  $\text{R}^{18}$  may include one or more ether bonds by a divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1-10 shows hydrogen or an alkyl group of the carbon numbers 1-10, an aryl group of the carbon numbers 6-10, or an aralkyl group of the carbon numbers 7-10.



(The inside of a formula,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^{15}$ ,  $\text{R}^{16}$ ,  $\text{R}^{17}$ ,  $\text{R}^{18}$ , a, b, m, X, and Y are the same as the above) If an organic halogenated compound which has crosslinkable silyl groups is used as an initiator, a polymer whose one end is crosslinkable silyl groups and in which other ends are halogen will be obtained, but. A vinyl system polymer which has crosslinkable silyl groups in both ends can be obtained also by carrying out coupling of the halogen ends using a compound which can replace halogen of this polymer and which has a total of two or more same or different functional groups.

[0044]Although there is no restriction in particular as a compound which can replace end halogen and which has a total of two or more same or different functional groups, polyol, polyamine, polycarboxylic acid, polythiol and those salts, an alkaline metal sulfide, etc. are preferred. If an organic halogenated compound which has an alkenyl group is used for an initiator, it will have an alkenyl group in one end, and a polymer in which other ends are halogen will be obtained. Thus, if halogen of an end of a polymer obtained is changed into an alkenyl content substituent, if a vinyl system polymer which has an alkenyl group in both ends can be obtained and this alkenyl group is changed into crosslinkable silyl groups by an above-mentioned method etc., a vinyl system polymer which has crosslinkable silyl groups in both ends can be obtained.

[0045]In a use as which rubber character is required, since a molecular weight between the points constructing a bridge which has big influence on rubber elasticity can take greatly, as for at least one of crosslinkable silyl groups, it is preferred that it is in an end of a chain, and it is still more preferred that it is in molecular chain terminals altogether. Therefore, as for a vinyl system polymer which is used when compounding a vinyl system polymer which at least one crosslinkable silyl groups has and which has a hydroxyl group, halogen, or at least one alkenyl group, it is preferred that these functional groups are what exists in an end of a chain.

[0046]Although a vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups, and a method of manufacturing an acrylic polymer especially (meta) are indicated by JP,3-14068,B, JP,4-55444,B, JP,6-211922,A, etc., for example, Since these methods use a "chain transfer agent method", such crosslinkable silyl groups exists in an end at a comparatively high rate, but there is a problem that molecular weight distribution of a polymer obtained is generally as large as two or more, and viscosity becomes high. Therefore, it is preferred to use a living-radical-polymerization method for obtaining a vinyl system polymer with low viscosity with narrow molecular weight distribution which has crosslinkable silyl groups at the end at a high rate. Even if it uses a condensation catalyst in stiffening an adhesive hardenability constituent of this invention, it is not necessary to carry out.

As a condensation catalyst, titanate; dibutyltin dilaurate, such as tetrabutyl titanate and tetrapropyl titanate, Dibutyl tin diacetyl acetate, dibutyltin maleate, dibutyltin diacetate, Dibutyl tin dimethoxide, dibutyltin oxide, carboxylate, carboxylic acid, or a reactant of hydroxyl group-containing compound, Organic tin compounds, such as tin octylate and naphthenic acid tin; Aluminum tris acetylacetate, Organoaluminum compounds, such as aluminumtrisethylacetate and aluminum diisopropoxy aluminum ethylacetate; Zirconium tetra acetylacetate zirconium TETRAISOPROPYLOXISADO, Organic zirconium compounds, such as zirconium tetra butoxide; Organic-lead-compounds [such as lead octylate, ]; A butylamine, octylamine, dibutyl amine, monoethanolamine, Diethanolamine, triethanolamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, oleylamine, octylamine, cyclohexylamine, benzylamine, diethylamino propylamine, xylene diamine, triethylenediamine, guanidine, Diphenylguanidine, 2,4,6-tris(dimethyl aminomethyl) phenol, Morpholine, N-methylmorpholine, 1, 3-diazabicyclo. (5, 4, 6) An amine compound of undecene 7 grade. Or those carboxylate, a reactant of lauryl amine and tin octylate or a reactant of an amine compound and an organic tin compound like a mixture, and mixture; — low-molecular-weight-polyamide resin; obtained from superfluuous polyamine and polybasic acid — superfluuous polyamine and a resultant; amino group of an epoxy compound. What is necessary is just to use one sort of silanol catalysts, or two sorts or more with publicly known a silane coupling agent which it has, for example, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-(beta-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, etc. if needed. As for the

amount used, it is preferred to use crosslinkable silyl groups in the range of zero to 10 weight section to a vinyl system polymer which it has at least one piece. When an alkoxy group is used as the hydrolytic basis Y, it is preferred to use a curing catalyst only with this polymer, since the cure rate is slow.

[0047]The polymer by this invention itself an adhesion promoter Ceramics other than glass and glass. Since it is possible to make it paste up to a wide range material by having an adhesive property to metal etc. or using various primers, it is not necessarily required, but it is preferred to use in order to acquire a stable adhesive property over a various substrate, parts, a base material, and adherend. As an adhesion promoter, phenol, cresol, a xlenol, resorcinol, alkylphenol and denaturation phenol (for example, cashew oil denaturation phenol.) tall oil denaturation phenol etc. — etc. — a phenol system compound and formalin. A resol type obtained by a reaction with aldehyde system compounds, such as paraformaldehyde, or novolac type epoxy resin; sulfur; A bisphenol A type epoxy resin, Bisphenol F type epoxy resin, novolac type epoxy resin, a glycidyl ether type epoxy resin of a bisphenol A propylene oxide addition, Epoxy resins, such as a hydrogenation bisphenol A type epoxy resin; Alkyl titanate, such as tetrabutyl titanate. Aromatic polyisocyanate; gamma-aminopropyl trimethoxysilane, such as tolylene diisocyanate and diphenylmethane diisocyanate, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl triethoxysilane. A compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an amino group into monads, such as N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane; Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, Compound; gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an epoxy group into monads, such as gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane and gamma-glycidoxy propyl methyl dimethoxysilane, Compound; gamma-isocyanate propyltrimethoxysilane which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to a sulfinyl group into monads, such as gamma-mercaptopropyl triethoxysilane and gamma-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane, gamma-isocyanate propyl triethoxysilane, A compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an isocyanate group into monads, such as gamma-isocyanate propylmethyl dimethoxysilane; A compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an amino group into the above monads, and a compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an epoxy group into a monad. Or a reactant of a compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an isocyanate group into a monad; gamma-(meta) acryloxypropyltrimethoxysilane, gamma-(meta) acryloxypropyltriethoxysilane, Reactant [ of a compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an acryloxy (meta) group, and a compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an amino group into the above monads ]; etc. are mentioned into monads, such as gamma-(meta)acryloxypropylmethyl dimethoxysilane. These may be used alone or may be used together two or more kinds. A compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an amino group especially into physical properties and a monad in which adhesive control is comparatively easy, A compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an epoxy group into a monad, a compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to a sulfinyl group into a monad, A reactant of a compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an amino group into a monad, and a compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an epoxy group into a monad, A compound which has an organic group which has at least one of nitrogen, oxygen, and sulfur atoms, and crosslinkable silyl groups in monads, such as a reactant etc. of a compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an acryloxy (meta) group into a monad, and a compound which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner to an amino group into a monad, is preferred. A compound in which the above-mentioned nitrogen, oxygen, and an organic group that has at least one of sulfur atoms have an organic group which is a basis generated when an amino group, an isocyanate group, or these react, and which has a nitrogen atom in a monad, and crosslinkable silyl groups from adhesive height is still more preferred. [0048]As for the above-mentioned adhesion promoter, it is preferred that 20 weight sections are used from 0.01 to vinyl system polymer 100 weight section which has at least one crosslinkable silyl groups. In 0.01 weight sections, it is hard to reveal an adhesive improvement effect, and has an adverse effect on the physical properties of 20 weight-section \*\*\*\*\* hardened material. An addition of an adhesion promoter is 0.5 to 5 weight section still more preferably 0.1 to 10 weight section preferably. In order to raise hardness when stiffening an adhesive hardenability constituent, or

to lower hardness, to take out elongation and to control physical properties, a physical-properties regulator can be used. As a physical-properties regulator, for example, methyl trimethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, Alkyl alkoxy silane, such as trimethylmethoxysilane and n-propyltrimethoxysilane; Dimethyl di iso propenoxysilane, Alkyl iso propenoxysilane, such as methyl TORISO propenoxysilane and gamma-glycidoxy propylmethyl JJISO propenoxysilane; Vinyltrimethoxysilane, Various silane coupling agents, such as vinylmethyldimethoxysilane, and silicone varnishes; polysiloxanes are added if needed. Vinyl system polymer 100 weight section [ for ] which has at least one crosslinkable silyl groups, if it adds in the range of zero to 20 weight section, a desirable result will be obtained. In order to speed up or delay a cure rate of an adhesive hardenability constituent and to suppress thickening under storage for a hardenability regulator again, a storage stability improving agent can be added. As a hardenability regulator or a storage stability improving agent, Alcohols; methyl orthoformate MADONO ortho ester, such as methanol and ethanol; carboxylic acid, such as compound; 2-ethylhexanoic acid which carries out a crosslinkable-silyl-groups owner, such as a tetraethoxysilane, methyl trimethoxysilane, and vinyltrimethoxysilane, is mentioned. Vinyl system polymer 100 weight section [ for ] which has at least one crosslinkable silyl groups, if it adds in the range of zero to 20 weight section, a desirable result will be obtained. [0049]In addition to this, an adhesive hardenability constituent of this invention Silica, carbon black, Various bulking agents, such as calcium carbonate; Aromatic dibasic acid esters, such as di(2-ethylhexyl) phthalate. Non-aromatic dibasic acid esters, such as dioctyl adipate; Polyether, such as a polypropylene glycol. Various plasticizers, such as acrylic oligomer; Various solvent; several-kinds silane coupling agents, such as toluene and methyl ethyl ketone, Various denaturing agents, such as a polysiloxane which has crosslinkable silyl groups; A polyamide wax, Colorant, such as the surface characteristic of rheology characteristic regulator; ultraviolet curing nature resin, such as hydrogenation castor oil and metallic soap, oxygen hardening resin, etc. and/or weatherproof improving agent; paints, and a color; additive agents, such as an antiaging agent, an ultraviolet ray absorbent, a Sadamumitsuyasu-ized agent, and a flameproofing agent, may also be used arbitrarily. [0050]If a filler can be added for the purpose of adjustment of a mechanical physical property is described in more detail when using an adhesive hardenability constituent of this invention as a sealing material composition, Fumed silica, sedimentation nature silica, a silicic acid anhydride, hydrous silicic acids, and a reinforcing filler like carbon black; Calcium carbonate, Fillers, such as magnesium carbonate, diatomite, calcination clay, clay, talc, titanium oxide, bentonite, organic bentonite, ferric oxide, a zinc oxide, an active white, and a mill balloon; asbestos, glass fiber, and a fibrous filler like a filament can be used. To obtain a hardened material with high intensity with these fillers. Mainly Fumed silica, sedimentation nature silica, a silicic acid anhydride, hydrous silicic acids, carbon black, A desirable result will be obtained if a filler chosen from surface treatment detailed calcium carbonate, calcination clay, clay, an active white, etc. is added in the range of one to 200 weight section to vinyl system polymer 100 weight section which has crosslinkable silyl groups. When elongation wants to obtain a hardened material which is size with low strength, A desirable result will be obtained if a filler mainly chosen from titanium oxide, calcium carbonate, talc, ferric oxide, a zinc oxide, a mill balloon, etc. is added in the range of one to 200 weight section to vinyl system polymer 100 weight section which has crosslinkable silyl groups. These fillers may be used by one kind and may carry out two or more kind mixing use.

[0051]If a plasticizer which can be added for adjustment of physical properties and viscosity is described in more detail, Dibutyl phthalate, diethylphthalate, di(2-ethylhexyl) phthalate, Phthalic ester, such as di-isodecyl phthalate and butylbenzyl phthalate; Dioctyl adipate, Non-aromatic dibasic acid esters, such as dioctyl sebacate; Diethylene glycol dibenzoate, Ester species of polyalkylene glycols, such as TORECHIRENGURIKORUJIBENZOETO; Tricresyl phosphate, Phosphoric ester, such as tributyl phosphate; Poly ERIREN glycol, polyether, which changed polypropylene glycols or these hydroxyl groups — chloroparaffin; — hydrocarbon system oils, such as alkyl diphenyl and partially-hydrogenated terphenyl, etc. are mentioned — these — independence — or, although two or more sorts can use it, mixing, It does not necessarily need. These plasticizers can also be blended at the time of polymer manufacture. A desirable result will be obtained if the amount of plasticizers is added in the range of zero to 100 weight section to vinyl system polymer 100 weight section which has crosslinkable silyl groups. A sealing material composition of this invention carries out combination seal preservation of all the combination ingredients beforehand, It is also possible to prepare as one

component type hardened by absorbing hygroscopic surface moisture in the after-construction air, ingredients, such as a curing catalyst, a filler, a plasticizer, and water, are separately blended as a hardening agent, and it can also adjust as two component types mixed before using this compounding agent and a polymer composition. Handling is easy and one component type also with few mistakes at the time of construction is more preferred.

[0052] Since it is what uses a vinyl system polymer as the main ingredients when using an adhesive hardenability constituent of this invention as a pressure sensitive adhesive composition, there is not necessarily necessity of adding a tackifier, but various kinds of things can be used if needed. If an example is given, they will be phenol resin, modified phenol resin, cyclopentadiene phenol resin, xylene resin, coumarone resin, petroleum resin, terpene resin, terpene phenol resin, rosin ester resin, etc. [0053] If a solvent used in order to adjust workability is described in more detail. For example, ketones, such as ester solvents, such as aromatic hydrocarbons solvents, such as toluene and xylene, ethyl acetate, butyl acetate, amyl acetate, and cellosolve acetate, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and diisobutyl ketone, etc. are mentioned. Those solvents may be used at the time of manufacture of a polymer.

[0054] Said pressure sensitive adhesive composition is widely applicable to a tape, a sheet, a label, foil, etc. For example, a film made from a product made of a synthetic resin, or a conversion natural product, paper, all kinds of cloth, applying said pressure sensitive adhesive composition to substrate materials, such as a metallic foil, metalization plastic foil, asbestos, or glass tissue, in a form of a solvent type, an emulsion type, or a hot melt type, and being exposed to humidity or moisture — room temperature setting — or what is necessary is just to carry out heat cure. When an adhesive hardenability constituent of this invention is used as a constituent for paints of a high solid, To a method desirable as a method of obtaining a vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups. Since the manufacturing method is simple, a method of (C) which carries out copolymerization of the compound having an alkenyl group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature to other vinyl system monomers is also mentioned into a monad shown by a general formula (12). High solid-ization of a paint will be attained if these are used.

[0055] Also in a compound it has a compound, and an alkenyl group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature in a monad shown by a general formula (12). A compound especially whose crosslinkable silyl groups is alkoxy silyl groups is preferred in respect of cost or stability. For example,  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ . Especially  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  is preferred. These compounds may be used independently, or two or more kinds may be mixed and they may be used.

[0056] Although there is no restriction in particular as a compound it has a compound, and an alkenyl group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature in a monad, and a copolymerization ratio of other vinyl system monomers — the compound — under [ a total polymerization presentation ] and 1-50-mol % — desirable — 2-40-mol % — it is still more preferably [ 3-30 mol % of ] good. If hardening becomes that quantity of a compound it has a compound, and an alkenyl group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature in a monad is less than [ 1 mol % ] insufficient and 50-mol % is exceeded, storage stability will worsen.

[0057] An above-mentioned polymerization method is the polymerization controlled as already stated, and can obtain a narrow vinyl system polymer of molecular weight distribution. Since molecular weight distribution is narrow, viscosity of a polymer is stopped low, and it becomes possible to give plasticity required of a paint with a smaller solvent amount. In addition to an additive agent described as an adhesive hardenability constituent, to this constituent for paints, additive agents, such as resin, such as polyester, epoxy, and an acrylic, a coloring assistant, a flowing agent, a defoaming agent, a spray for preventing static electricity, can add \*\* if needed. If colorant used for this constituent for paints is described in more detail, organic colors, such as inorganic pigments, such as a titanium dioxide, carbon black, iron oxide, and chrome oxide, a phthalocyanine system, and a quinacridone series, etc. will be mentioned. A blending ratio of these additives can be suitably chosen according to the required characteristic, and mixing and using is also possible. A uniform coat can be obtained, if a vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups shown in a general formula (1) is stiffened after adding if needed and painting a curing catalyst and an additive agent to a coated object. Since it goes on at a room temperature, it is not necessary to heat in the case of hardening but, and hydrolysis and/of crosslinkable silyl groups, or condensation may be heated for promotion of

hardening. 20-200 \*\* of cooking temperature is 50-180 \*\* preferably.

[0058] A constituent for paints of this invention can be used as a solvent system or a drainage system paint. It is also possible to distill volatile matter content out of a vinyl system polymer which is the main ingredients, to pulverize a compound, after adding a desired compound, and to use it as powder coatings. When an adhesive hardenability constituent of this invention is used as a constituent for paints excellent in character possible [ high-solid-izing ] and elastic. Although it is preferred that it is in molecular chain terminals as for at least one of crosslinkable silyl groups, in order to adjust a molecular weight between the points constructing a bridge, crosslinkable silyl groups may be introduced into \*\* in a chain by carrying out copolymerization of a little compounds it has compounds, and an alkenyl group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature in a monad shown by a general formula (12).  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , etc. can be illustrated. These compounds may be used independently, or two or more kinds may be mixed and they may be used. In addition to an additive agent described as an adhesive hardenability constituent, to this constituent for paints, additive agents, such as resin, such as polyester, epoxy, and an acrylic, a coloring assistant, a flowing agent, a defoaming agent, a spray for preventing static electricity, can add \*\* if needed. If colorant used for this constituent for paints is described in more detail, organic colors, such as inorganic pigments, such as a titanium dioxide, carbon black, iron oxide, and chrome oxide, a phthalocyanine system, and a quinacridone series, etc. will be mentioned. A blending ratio of these additives can be suitably chosen according to the required characteristic, and mixing and using is also possible. A uniform coat can be obtained, if a vinyl system polymer which has at least one crosslinkable silyl groups shown in a general formula (1) is stiffened after adding if needed and painting a curing catalyst and an additive agent to a coated object. Since it goes on at a room temperature, it is not necessary to heat in the case of hardening but, and hydrolysis and/of crosslinkable silyl groups, or condensation may be heated for promotion of hardening. 20-200 \*\* of cooking temperature is 50-180 \*\* preferably. A constituent for paints of this invention can be used as a solvent system or a drainage system paint. It is also possible to distill volatile matter content out of a vinyl system polymer which is the main ingredients, to pulverize a compound, after adding a desired compound, and to use it as powder coatings.

[0059] Although this invention is explained based on an example below, it is not limited to the following example.

(Reference example 1) The bottom of a synthetic nitrogen atmosphere of a hydroxyl group content initiator, ethylene glycol (10.9 mL) 2-bromo propionyl chloride (2mL, 3.35 g, 19.5mmol) was slowly dropped at a THF solution (10mL) of 195mmol and pyridine (3 g, 39mmol) at 0 \*\*. A solution was agitated at a temperature as it is for 2 hours. Dilute hydrochloric acid and ethyl acetate were added, two-layer was separated, and an organic layer was dried by washing and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  by dilute

hydrochloric acid and brine. Volatile matter content was distilled off under decompression and partially purified substance was obtained (3.07g). Hydroxyethyl 2-bromo propionate shown in (70-73 \*\*, 0.5mmHg), and a lower type was obtained by carrying out distillation under reduced pressure of this partially purified substance (2.14 g, 56%).

$\text{H}_3\text{CC}(\text{H}) (\text{Br})\text{C}(\text{O}) \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  (synthetic example 1)

To a resisting pressure reaction vessel of the poly(acrylic acid-n-butyl) composition 1L, which has a hydroxyl group at the end. Acrylic acid-n-butyl (112mL, 100 g, 0.78 mol), A hydroxyl group content initiator obtained by the reference example 1 (3.07 g, 15.6mmol), Copper (2.24 g, 15.6mmol), a 2,2'-bipyridyl (4.87 g, 31.2mmol), ethyl acetate (90mL), and acetonitrile (20mL) were taught for a start [ bromination ], and the sealed tube was carried out, after performing nitrogen bubbling and removing dissolved oxygen. A mixture was heated at 130 \*\* and made to react for 2 hours. A reaction vessel was returned to a room temperature, methacrylic acid-2-hydroxyethyl (3.92mL, 4.06 g, 31.2mmol) was added, and it was made to react at 110 \*\* for 2 hours. After diluting a mixture with ethyl acetate (200mL) and filtering insoluble matter, it was washed by chloride and brine 10%, and filtrate was dried for



an organic layer by  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . A solvent was distilled off under decompression and 82g of poly (acrylic acid-n-butyl) which has a hydroxyl group at the end was obtained. Viscosity of this polymer was 25 Pa-s, by GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion), a number average molecular weight was 5100 and molecular weight distribution was 1.29. The number of a hydroxyl group of an average per one molecule of polymers for which it asked from  $^1\text{H-NMR}$  analysis was 2.39 pieces.

Azeotropy drying was performed for poly (acrylic acid-n-butyl) (4.94 g,  $\text{OH}=2.30\text{mmol}$ ) which has a hydroxyl group at the end compounded by the poly (acrylic acid-n-butyl) synthetic above which has crosslinkable silyl groups at the end at 50 °C under toluene existence. Octylacetic tin (4.9 mg) and toluene (6mL) were added here, and a methyl dimethoxy silyl propylisocyanate (0.524 g, 2.77mmol) was dropped at 50 °C. After an end of dropping, reaction temperature was raised to 70 °C and a reaction was continued for 4 hours. When a signal (3.8 ppm) of a methylene group which a hydroxyl group combined by  $^1\text{H-NMR}$  disappeared, it was judged as what an unreacted hydroxyl group does not have. Volatile matter content was distilled off with decompression and poly (acrylic acid-n-butyl) which has crosslinkable silyl groups at the end was obtained. Viscosity of this polymer was 22Paands, by GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion), a number average molecular weight was 4900 and molecular weight distribution was 1.60.

(Example 1) To polymer 100 weight section which has crosslinkable silyl groups at the end obtained in the synthetic example 1, dibutyltin diacetate acetate 1 weight section was mixed, and it slushed into a mold, and defoamed at a room temperature using a vacuum drier. A uniform rubber-like hardened material sheet was obtained by carrying out heat cure at 50 °C for 20 hours. A gel fraction for which it asked by toluene extraction was 93%. piercing 2 (1/3) item type dumbbell specimen from a rubber-like hardened material sheet, and pulling using an autograph — an examination — having carried out (200 mm/min) — time — breaking strength — 0.31MPa and elongation after fracture — 35% — it was .

(Synthetic example 2)

To a toluene solution (100mL) of poly (acrylic acid-n-butyl) (50g) and pyridine (10mL) which have a hydroxyl group at the end obtained in the poly (acrylic acid-n-butyl) example 1 of synthetic composition which has an alkenyl group at the end. An undecene acid chloride (7.22mL, 6.81 g, 33.6mmol) was slowly dropped at 75 °C under a nitrogen atmosphere, and it agitated at 75 °C for 3 hours. A generated white solid was filtered, an organic layer was washed by dilute hydrochloric acid and brine, and an organic layer was dried by  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . By condensing under decompression, poly (acrylic acid-n-butyl) (43g) which has an alkenyl group was obtained. By GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion), a number average molecular weight of a polymer was 5400, and molecular weight distribution was 1.30. The number of alkenyl groups introduced per [ for which it asked from  $^1\text{H-NMR}$  analysis ] one molecule of polymers was 2.28.

To a resisting pressure reaction vessel of poly (acrylic acid-n-butyl) synthetic 30mL which has crosslinkable silyl groups at the end. Poly (butyl acrylate) (2g) which has an alkenyl group in both ends obtained above, Methyl dimethoxysilane (0.32mL), methyl orthoformate (0.09 mL) 3 Eq and a platinum screw (divinyl tetramethyl disiloxane) (it is  $10^{-4}$  equivalent to a  $8.3 \times 10^{-6}$  mol/L xylene solution and an alkenyl group) were prepared to an alkenyl group, and it agitated at 100 °C for 1 hour. By distilling off volatile matter content under decompression, 2g of poly (acrylic acid-n-butyl) which has crosslinkable silyl groups was obtained. By GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion), a number average molecular weight of a polymer was 5900, and molecular weight distribution was 1.37. The number of silyl groups introduced per [ for which it asked from  $^1\text{H-NMR}$  analysis ] one molecule of polymers was 2.24.

(Example 2) A crosslinkable-silyl-groups end polymer (1g) and a curing catalyst (Japanese east transformation make, U-220, dibutyltin diacetyl acetate, 30 mg) of the synthetic example 2 were mixed well, and it slushed into a mold, and defoamed at a room temperature using a vacuum drier. A uniform rubber-like hardened material was obtained by neglecting it for seven days to a room temperature. A gel fraction for which it asked by toluene extraction was 78%.

(Example 3) Polymer 100 weight section which has crosslinkable silyl groups at the end of the synthetic example 2, water 1 weight section, and dibutyltin JIMETOKI side 1 weight section were mixed well, and it slushed into a mold, and defoamed at a room temperature using decompression

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejie?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.i...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.i...) 2009/05/15

oven. A uniform rubber-like hardened material sheet was obtained by carrying out heat cure at 50 °C for 20 hours. A gel fraction for which it asked by toluene extraction was 88%. 2 (1/3) item type dumbbell specimen was pierced from a rubber-like hardened material sheet, and it examined by pulling using an autograph (200 mm/min). Breaking strength was 0.32MPa and elongation after fracture was 34%.

(Synthetic example 3)

To a resisting pressure reaction vessel of 500 ml of poly (acrylic acid-n-butyl) composition which has halogen at the end. Acrylic acid-n-butyl (112mL, 100 g, 0.78 mol), Dibromoxylene (4.12 g, 15.6mmol), the first copper of bromination (2.24 g) 15.8mmol, a 2,2'-bipyridyl (4.87 g, 31.2mmol), ethyl acetate (90mL), and acetonitrile (20mL) were taught, and the sealed tube was carried out, after performing nitrogen bubbling and removing dissolved oxygen. A mixture was heated at 130 °C and made to react for 2 hours. A reaction vessel was returned to a room temperature, methacrylic acid-2-hydroxyethyl (3.92mL, 4.06 g, 31.2mmol) was added, and it was made to react at 110 °C for 2 hours. A mixture was diluted with ethyl acetate (200mL), and a polymer which has Br basis at the end was obtained by carrying out removal refining of the copper catalyst through a column of activated alumina. Number average molecular weights of an obtained polymer were 5700 and molecular weight distribution 1.37 in GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion). Under a poly (acrylic acid-n-butyl) synthetic nitrogen atmosphere which has an alkenyl group at the end, 84 g of poly (acrylic acid-n-butyl) which has halogen, the pentene acid potassium 7.7g (56mmol), and DMAc80ml were taught to an end obtained above, and it was made to react to a 500-mL flask at 70 °C for 4 hours. Water extraction refining removed unreacted pentene acid potassium and generated potassium bromide in reaction mixed liquor, and a polymer which has an alkenyl group at the end was obtained. Silicic acid aluminum (a product made from harmony chemicals: \*\*\*\*- word 700PEL) of this polymer 70g, this, and same weight was mixed in toluene, and it agitated at 100 °C. Silicic acid aluminum was filtered 4 hours afterward, and a polymer was refined by heating volatile matter content of filtrate under decompression, and distilling it off. Number average molecular weights of an obtained polymer were 4760 and molecular weight distribution 1.73 in GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion). The number of an alkenyl group per one molecule of polymers for which it asked from  $^1\text{H-NMR}$  analysis was 1.78 pieces.

The polymer 60g which has an alkenyl group at the end obtained above to poly (acrylic acid-n-butyl) 200 ml of composition resisting pressure coil which has crosslinkable silyl groups at the end, Taught methyl dimethoxysilane 8.4mL (68.1mmol), methyl orthoformate 2.5mL (22.9mmol), and platinum bis (divinyl tetramethyl disiloxane)  $5 \times 10^{-3}$  mmol, it was made to react at 100 °C for 4 hours, and a cross-linking silicon group content polymer was obtained. Number average molecular weights of an obtained polymer were 6000 and molecular weight distribution 1.44 in GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion). The number of crosslinkable silyl groups per one molecule of polymers for which it asked from  $^1\text{H-NMR}$  analysis was 1.59 pieces.

(Example 4) Mixed stirring of water 1 weight section and the dibutyl tin JIMETOKI side 1 weight section was carried out at polymer 100 weight section which has crosslinkable silyl groups at the end obtained in the synthetic example 3, and it slushed into a 2-mm-thick mold. A uniform rubber-like hardened material sheet was obtained by defoaming at a room temperature using a vacuum drier, and carrying out heat cure for two days at 50 °C. A gel fraction for which it asked by toluene extraction was 93%. 2 (1/3) item type dumbbell specimen was pierced from a rubber-like hardened material sheet, and it examined by pulling using an autograph (200 mm/min). Breaking strength was 0.26MPa and elongation after fracture was 75%.

(Synthetic example 4)

In poly (acrylic acid-n-butyl) 50 ml of composition flask which has halogen at the end, the first copper 0.63g (4.4mmol) of bromination, 0.76 g (4.4mmol) of pentamethyl diethylenetriamine. After teaching 5 ml of acetonitrile, 1.6 g (4.4mmol) of 2,5-dibromo diethyl adipate, and 44.7 g (349mmol) of butyl acrylate and performing freezing deaeration, 70 °C was made to react under a nitrogen atmosphere for 7 hours. A polymer which has Br basis at the end was obtained by carrying out removal refining of the copper catalyst through a column of activated alumina. Number average molecular weights of an obtained polymer were 10700 and molecular weight distribution 1.15 in GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion).

Under a poly (acrylic acid-n-butyl) synthetic nitrogen atmosphere which has an alkenyl group at the

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejie?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.i...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.i...) 2009/05/15

end, 35 g of poly (acrylic acid-*n*-butyl) which has halogen, the pentene acid potassium 2.2g (16.1mmol), and DMAc35mL were taught to an end obtained above, and it was made to react to a 200-ml flask at 70 ° for 4 hours. Water extraction refining removed unreacted pentene acid potassium and generated potassium bromide in reaction mixed liquor, and a polymer which has an alkenyl group at the end was obtained. Number average molecular weights of an obtained polymer were 11300 and molecular weight distribution 1.12 in GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion). The number of an alkenyl group per one molecule of polymers for which it asked from <sup>1</sup>H-NMR analysis was 1.82 pieces.

The polymer 15g which has an alkenyl group at the end obtained above to a poly (acrylic acid-*n*-butyl) synthetic 200mL resisting pressure coil which has crosslinkable silyl groups at the end, Taught methyl dimethoxysilane 1.8mL (14.5mmol) methyl orthoformate 0.28mL (2.4mmol) and platinum bis (divinyl tetramethyl disiloxane)<sub>10</sub><sup>-4</sup>mmol, it was made to react at 100 ° for 4 hours, and a polymer which has crosslinkable silyl groups at the end was obtained. Viscosity of an obtained polymer was 44 Pa-s, and number average molecular weights were 11900 and molecular weight distribution 1.12 in GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion). The number of a cross-linking silicon group per one molecule of polymers was 1.46 pieces by <sup>1</sup>H-NMR analysis.

(Example 5) Mixed stirring of water 1 weight section and the dibutyltin JIMETOKI side 1 weight section was carried out at polymer 100 weight section which has crosslinkable silyl groups at the end obtained in the synthetic example 4, and it slushed into a 2-mm-thick mold. A uniform rubber-like hardened material sheet was obtained by defoaming at a room temperature using decompression oven, and carrying out heat cure for ten days at 50 °. A gel fraction for which it asked by torr ENN extraction was 98%. 2 (1/3) item type dumbbell specimen was pierced from a rubber-like hardened material sheet, and it examined by pulling using an autograph (200 mm/min). Breaking strength was 0.35MPa and elongation after fracture was 77%.

(Synthetic example 5)

To a glass reaction vessel of poly (acrylic acid-*n*-butyl) synthetic 100mL which has an alkenyl group at the end, Butyl acrylate (50.0mL, 44.7 g, 0.349 mol), Copper (1.25 g, 8.72mmol), pentamethyl diethylenetriamine (1.82mL, 1.51 g, 8.72mmol), and acetonitrile (5mL) were taught for a start [ bromination ], and nitrogen gas replaced, after carrying out after-cooling decompression deaeration. After agitating well, a diethyl 2,5-dibromo horse mackerel peat (1.57 g, 4.36mmol) was added, and heating churning was carried out at 70 °. 1 and 7-octadien (6.44mL, 4.80 g, 43.6mmol) was added 60 minutes afterward, and heating churning was continued at 70 ° for 2 hours. After processing a mixture with activated alumina, volatile matter content was heated under decompression and distilled off. Output was dissolved in ethyl acetate and it washed by chloride and brine 2%. A polymer which has an alkenyl group at the end was obtained by drying an organic layer by Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, heating volatile matter content under decompression and distilling it off. By GPC measurement (polystyrene conversion), a number average molecular weight of an obtained polymer was 13100, and molecular weight distribution was 1.22. The number of an alkenyl group per one molecule of polymers for which it asked from <sup>1</sup>H-NMR analysis was 2.01 pieces.

. Were obtained by the poly (acrylic acid-*n*-butyl) synthetic above which has crosslinkable silyl groups at the end. Silicic acid aluminum (a product made from harmony chemicals: \*\*\*\*- word 700PEL) of same weight was mixed with poly (acrylic acid-*n*-butyl) (30.5g) and a polymer which have an alkenyl group at the end in toluene, and it agitated at 100 °. Silicic acid aluminum was filtered 4 hours afterward, and a polymer was refined by heating volatile matter content of filtrate under decompression, and distilling it off. The refined above-mentioned polymer (23.3g), dimethoxymethylsilane (2.55mL, 20.7mmol), alkformic acid dimethyl (0.38mL, 3.45mmol), and a platinum catalyst were taught to a resisting pressure glass reaction vessel of 200mL. However, the amount of platinum catalyst used was made into the 2x10<sup>-4</sup> equivalent by a mole ratio to an alkenyl group of a polymer. A reaction mixture was heated at 100 ° for 3 hours. By carrying out decompression distilling off of the volatile matter content of a mixture, poly (acrylic acid-*n*-butyl) which has crosslinkable silyl groups at the end was obtained. Number average molecular weights of an obtained polymer were 13900 and molecular weight distribution 1.25 in GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion). The number of a cross-linking silicon group per one molecule of polymers for which it asked from <sup>1</sup>H-NMR analysis was 1.58 pieces.

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi/ejie?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.i...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi/ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.i...) 2009/05/15

(Example 6) Mixed stirring of water 1 weight section and the dibutyl tin JIMETOKI side 1 weight section was carried out at polymer 100 weight section which has crosslinkable silyl groups at the end obtained in the synthetic example 5, and it slushed into a 2-mm-thick mold. A uniform rubber-like hardened material sheet was obtained by defoaming at a room temperature using a vacuum drier, and carrying out heat cure for ten days at 50 °. A gel fraction for which it asked by toluene extraction was 85%. 2 (1/3) item type dumbbell specimen was pierced from a rubber-like hardened material sheet, and it examined by pulling using an autograph (200 mm/min). Breaking strength was 0.34MPa and elongation after fracture was 86%.

(Synthetic example 6)

In poly (acrylic acid-*n*-butyl) synthetic 50mL flask which has halogen at the end, the first copper 0.63g (4.4mmol) of bromination, 0.76 g (4.4mmol) of pentamethyl diethylenetriamine, After teaching acetonitrile 5mL, 0.78 g (2.2mmol) of 2,5-dibromo diethyl adipate, and 44.7 g (349mmol) of butyl acrylate and performing freezing deaeration, 70 ° was made to react under a nitrogen atmosphere for 6 hours. A polymer which has Br basis at the end was obtained by carrying out removal refining of the copper catalyst through a column of activated alumina. Number average molecular weights of an obtained polymer were 23600 and molecular weight distribution 1.14 in GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion).

The polymer 34g which has Br basis, the pentene acid potassium 1.0g (7.8mmol), and DMAc34mL were taught to an end obtained above in a 200mL flask under a poly (acrylic acid-*n*-butyl) synthetic nitrogen atmosphere which has an alkenyl group at the end, and it was made to react at 70 ° for 4 hours. Water extraction refining removed unreacted pentene acid potassium and generated potassium bromide in reaction mixed liquor, and a polymer which has an alkenyl group at the end was obtained. A polymer and silicic acid aluminum (a product made from harmony chemicals: \*\*\*\*- word 700PEL) of same weight (30.5g) which have an alkenyl group at this end were mixed in toluene, and it agitated at 100 °. Silicic acid aluminum was filtered 4 hours afterward, and a polymer was refined by heating volatile matter content of filtrate under decompression, and distilling it off. Number average molecular weights of an obtained polymer were 24800 and molecular weight distribution 1.14 in GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion). The number of an alkenyl group per one molecule of polymers for which it asked from <sup>1</sup>H-NMR analysis was 1.46 pieces.

The polymer 21g which has an alkenyl group at the end obtained above to poly (acrylic acid-*n*-butyl) 200 ml of composition resisting pressure coil which has crosslinkable silyl groups at the end, 0.13 ml (1.3mmol) of 0.94 ml (7.6mmol) of methyl dimethoxysilane methyl orthoformate, Taught platinum bis (divinyl tetramethyl disiloxane)<sub>2</sub>x10<sup>-4</sup>mmol, it was made to react at 100 ° for 4 hours, and a polymer which has crosslinkable silyl groups at the end was obtained. Viscosity of an obtained polymer was 100 Pa-s, and number average molecular weights were 25400 and molecular weight distribution 1.16 in GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion). The number of crosslinkable silyl groups per one molecule of polymers for which it asked from <sup>1</sup>H-NMR analysis was 1.48 pieces.

(Example 7) Mixed stirring of water 1 weight section and the dibutyl tin JIMETOKI side 1 weight section was carried out at polymer 100 weight section which has crosslinkable silyl groups at the end obtained in the synthetic example 6, and it slushed into a 2-mm-thick mold. A uniform rubber-like hardened material sheet was obtained by defoaming at a room temperature using decompression oven, and carrying out heat cure for two days at 50 °. A gel fraction for which it asked by toluene extraction was 94%. 2 (1/3) item type dumbbell specimen was pierced from a rubber-like hardened material sheet, and it examined by pulling using an autograph (200 mm/min). Breaking strength was 0.40MPa and elongation after fracture was 323%.

(Example 1 of comparison composition)

According to Example 1 of poly (acrylic acid-*n*-butyl) synthetic JP,5-262808.A which has a hydroxyl group at the end using hydroxyl group content disulfide, 2-hydroxonalium KISHIE ethyldisulfide (30.8 g, 0.2 mol) was added to a flask of 100mL. A flask was heated at 100 ° and a mixture of acrylic acid-*n*-butyl (12.8 g, 0.1 mol) and azobisisobutyronitrile (0.328 g, 0.002 mol) was dropped over 30 minutes. A mixture was agitated at 100 ° for further 1 hour. Toluene (20mL) was added, a mixture was settled on a separating funnel, and a lower layer was separated. After washing the upper layer 3 times with water and drying by Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, poly (acrylic acid-*n*-butyl) which has a hydroxyl group in both ends

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi/ejie?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.i...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi/ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.i...) 2009/05/15



was obtained by distilling off volatile matter content under decompression (12.2 g, 95%). Viscosity of this polymer was 49Paands, by GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion), a number average molecular weight was 4200 and molecular weight distribution was 4.16. The number of a hydroxyl group of an average per one molecule of polymers for which it asked from <sup>1</sup>H-NMR analysis was 1.42 pieces.

Azeotropy drying was performed for poly (acrylic acid-n-butyl) (4.52 g, OH=1.85mmol) which has a hydroxyl group at the end compounded by the poly (acrylic acid-n-butyl) synthetic above which has crosslinkable silyl groups at the end using hydroxyl group content disulfide at 50 \*\* under toluene existence. Octylic acid tin (4.52 mg) and toluene (6mL) were added here, and a methyl dimethoxy silyl propylisocyanate (0.421 g, 2.22mmol) was dropped at 50 \*\*. After an end of dropping, reaction temperature was raised to 70 \*\* and a reaction was continued for 4 hours. When a signal (3.8 ppm) of

a methylene group which a hydroxyl group combined by <sup>1</sup>H-NMR disappeared, it was judged as what an unreacted hydroxyl group does not have. Volatile matter content was distilled off with decompression and poly (acrylic acid-n-butyl) which has crosslinkable silyl groups at the end was obtained. Viscosity of this polymer was 53 Pa-s, by GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion), a number average molecular weight was 4700 and molecular weight distribution was 3.71.

(Comparative example 1) To polymer 100 weight section which has crosslinkable silyl groups at the end of the example 1 of comparison composition, dibutyltin diacetyl acetonato 1 weight section was mixed, and it slushed into a mold, and deformed at a room temperature using decompression oven. A uniform rubber-like hardened material sheet was obtained by carrying out heat cure at 50 \*\* for 20 hours. A gel fraction for which it asked by toluene extraction was 82%. Although an extracted part

was condensed and <sup>1</sup>H-NMR was measured, crosslinkable silyl groups did not exist in it. [0060]piercing 2 (1/3) item type dumbbell specimen from a rubber-like hardened material sheet, and pulling using an autograph --- an examination --- having carried out (200 mm/min) --- time --- breaking strength --- 0.21MPa and elongation after fracture --- 93% --- it was .

(Example 2 of comparison composition)

400 g of poly (acrylic acid-n-butyl) synthetic toluene which has the crosslinkable silyl groups using a cross-linking silicon group content monomer. It polymerized at 105 \*\* for 7 hours, carrying out nitrogen bubbling of 385 g of butyl acrylate, 15 g of methyl methacrylate dimethoxy silyl propyl, and 6 g of the azobisisobutyronitrile in 1L flask. Poly (acrylic acid-n-butyl) which has crosslinkable silyl groups was obtained by distilling off toluene. Viscosity of this polymer was 74 Pa-s, by GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion), a number average molecular weight was 8500 and molecular weight distribution was 2.47. The number of a hydroxyl group of an average

per one molecule of polymers for which it asked from <sup>1</sup>H-NMR analysis was 1.40 pieces.

(Comparative example 2) Mixed stirring of water 1 weight section and the dibutyl tin JIMETOKI side 1 weight section was carried out at polymer 100 weight section which has the crosslinkable silyl groups of the example 2 of comparison composition, and it slushed into a 2-mm-thick mold. A uniform rubber-like hardened material sheet was obtained by deforming at a room temperature using decompression oven, and carrying out heat cure for ten days at 50 \*\*. A gel fraction for which it asked by toluene extraction was 78%. 2 (1/3) item type dumbell specimen was pierced from a rubber-like hardened material sheet, and it examined by pulling using an autograph (200 mm/min). Breaking strength was 0.14MPa and elongation after fracture was 69%.

(Comparative example 3)

210 g of poly (acrylic acid-n-butyl) synthetic toluene which has the crosslinkable silyl groups using a cross-linking silicon group content monomer. It polymerized at 105 \*\* for 7 hours, carrying out nitrogen bubbling of 293 g of butyl acrylate, 7.2 g of methyl methacrylate dimethoxy silyl propyl, and 1.8 g of the azobisisobutyronitrile in 1L flask. Poly (acrylic acid-n-butyl) which has crosslinkable silyl groups was obtained by distilling off toluene. Viscosity of this polymer was 110Paands, by GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion), a number average molecular weight was 9600 and molecular weight distribution was 2.86. A result of Examples 1-7 except Example 2 and the comparative examples 1-3 was summarized in Table 1.

[0061]

[Table 1]

| 重合体       | 実施例1<br>合成例1 | 実施例3<br>合成例2 | 実施例4<br>合成例3 | 実施例5<br>合成例4 | 実施例6<br>合成例5 | 実施例7<br>合成例6 | 比較例1<br>比較合成例1 | 比較例2<br>比較合成例2 | 比較例3<br>比較合成例3 |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|----------------|----------------|
| 粘度(Pa·s)  | 22           | —            | —            | 44           | —            | 100          | 53             | 74             | 110            |
| Mn        | 4900         | 5900         | 8000         | 11900        | 13900        | 25400        | 4700           | 8500           | 9900           |
| Mw/Mn     | 1.60         | 1.37         | 1.44         | 1.12         | 1.25         | 1.16         | 3.71           | 2.47           | 2.86           |
| Fr        | (2.39)       | 2.24         | 1.59         | 1.48         | 1.58         | 1.48         | (1.42)         | —              | —              |
| ゲル分率(%)   | 93           | 88           | 93           | 98           | 95           | 94           | 82             | 78             | —              |
| 破断強度(MPa) | 0.31         | 0.32         | 0.26         | 0.35         | 0.34         | 0.40         | 0.21           | 0.14           | —              |
| 破断伸び(%)   | 55           | 34           | 75           | 77           | 86           | 323          | 83             | 69             | —              |

Fr: 一分子当たりの平均的架橋性シラ基の数

ただし、合成例1および比較例1の単位骨格中間体である水酸基末端基含有体中の水酸基の数を示す。

[0062]When it is a use as which rubber character is required, in order to raise balance of elongation at the time of intensity/fracture at the time of a modulus/fracture, polymers quantification of a polymer molecular weight is desired. In a polymer which has a cross-linking functional group like especially this invention, since a molecular weight is closely connected with a molecular weight between the points constructing a bridge used as an important index of a rubber design, the tendency is strong. A number average molecular weight is one of the important parameters which influence a molecular weight between the points constructing a bridge, and it is desirable for improvement in the above-mentioned properties balance that this can be enlarged.

[0063]Since the vinyl system polymer which has the crosslinkable silyl groups of this invention can control molecular weight distribution narrowly, viscosity when the polymer of the almost same number average molecular weight compares becomes very low, and serves as a raw material which was excellent in handling nature as a result (viscosity of Example 1 below half of the comparative example 1). Example 5 and the comparative example 3 --- the same . When viscosity has restriction, since a polymer with a higher number average molecular weight is compoundable, with the almost same viscosity, the hardened material which was more excellent in a modulus / intensity / elongation balance is obtained (example 7). Since the vinyl system polymer which has crosslinkable silyl groups by a living-radical-polymerization method has been obtained. Even if the quantity of the crosslinkable silyl groups of the average per monad is almost the same, the quantity of the polymer which does not contain crosslinkable silyl groups decreases, and the high hardened material for gel can be obtained (Example 5 and the comparative example 1).

(Example 8) Some poly (acrylic acid-n-butyl) hardened material sheets which have the crosslinkable silyl groups obtained in heat-resistant example 5 of the hardened material were put into 150 \*\* oven, it took out 24 hours afterward, and the surface state was observed. It was normal to a surface state. (Example 3 of comparison composition)

In 200 ml of composition flask of the poly dimethylsiloxane (silicone) which has crosslinkable silyl groups at the end, 97 g of end vinylpoly dimethylsiloxane (DMS-V25 made from AZUMAKUSU: unsaturation group equivalent 0.11 eq/kg) of the molecular weight 17,200, 2.3 g (21.4mmol) of methyl dimethoxysilane and platinum bis(divinyl tetramethyl disiloxane)10 <sup>-3</sup>mmol were added, and it reacted at 70 \*\* for 6 hours. The number average molecular weights of the obtained crosslinkable-silyl-groups end poly dimethylsiloxane were 11900 and molecular weight distribution 2.52 in GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion). The number of the cross-linking silicon group per one molecule of poly dimethylsiloxane polymer for which it asked from the intensity ratio of the methyl proton which the peak of unsaturation group origin disappeared by <sup>1</sup>HNMR (300 MHz), and was combined with the silicon atom of polymer backbone origin, and the proton of a methoxy silyl group was 2. Viscosity was 6 poise.

(Comparative example 4) Mixed stirring of water 1 weight section and the dibutyltin JIMETOKI side 1 weight section was carried out at polymer 100 weight section which has the crosslinkable silyl groups of the example 3 of heat-resistant comparison composition of a hardened material, and it slushed into the 2-mm-thick mold. Vacuum deforming was carried out and heat cure was carried out for ten days at 50 \*\*. Some obtained hardened material sheets were put into 150 \*\* oven, it took out 24 hours afterward, and the surface state was observed. It was normal on the surface. (Example 4 of comparison composition)

205 ml of ethylcyclohexane which the resisting pressure glass polymerization vessels of 2L in which

the polyisobutylene which has an allyl group at the end carried out the synthetic nitrogen purge were made to dry by molecular sieves and 819 ml of toluene, and 2.89 g (12.5mmol) of p-JIKUMIRU chloride were added. 332 ml (3.91 mol) of isobutylene monomers were introduced into the polymerization vessel, and, in addition to [0.454 g (4.88mmol) of 2-methylpyridine, and 6.69 ml (61.0mmol) of titanium tetrachloride ] the next, the polymerization was started. 70 minutes after reaction time, 6.86 g (60.0mmol) of allyl trimethylsilane was added, and the introduction reaction of the allyl group was performed to polymer terminals. After washing a reaction solution with water 120 minutes after reaction time, the polyisobutylene which has an allyl group at the end was obtained by distilling off a solvent. After carrying out temperature up of the polymer 200g which has an allyl group at the end obtained by the synthetic above of polyisobutylene which has crosslinkable silyl groups at the end to about 75 °C / methyl dimethoxysilane 1.5 [vinyl group], platinum (vinyl siloxane) complex 5x10<sup>-5</sup> [eq/vinyl group] was added, and the hydrosilylation reaction was performed. FT-IR performed reaction pursuit and the olefin absorption of 1640-cm<sup>-1</sup> disappeared in about 20 hours. The viscosity of the polyisobutylene which has crosslinkable silyl groups at the obtained end was 360 Pa·s, and number average molecular weights were 4800 and molecular weight distribution 1.52 in GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion). The number of the crosslinkable silyl groups per one molecule of polymers for which it asked from <sup>1</sup>H-NMR analysis was 1.66 pieces. (Comparative example 5) Mixed stirring of water 1 weight section and the dibutyl-tin-dimethoxide 1 weight section was carried out at polymer 100 weight section which has crosslinkable silyl groups at the end of the example 4 of heat-resistant comparison composition of a hardened material, and it slushed into the 2-mm-thick mold. Vacuum defoaming was carried out and heat cure was carried out for ten days at 50 °C. Some obtained hardened material sheets were put into 150 °C oven, it took out 24 hours afterward, and the surface state was observed. The surface was dissolving and the liquid object was flowing out in part. The result of Example 8 and the comparative examples 4 and 5 was shown in Table 2.

[0064]

[Table 2]

| 重合体       | 実施例8                 | 比較例4             | 比較例5          |
|-----------|----------------------|------------------|---------------|
| 硬化物の耐熱性評価 | ポリ(アクリル酸 n-ブチル) 異常なし | ポリジメチルシロキサン 異常なし | ポリイソブチレン 表面溶解 |

[0065] Since the hardened material of the vinyl system polymer which has the crosslinkable silyl groups of this invention has the heat resistance of a silicone series polymer and the level and excels the polyisobutylene system in heat resistance, it can be used for the heat-resistant use demanded. (Example 9) The accelerated weathering test was done using the sunshine weatherometer for some poly (acrylic acid-n-butyl) hardened material sheets which have the crosslinkable silyl groups obtained in accelerated-weathering-resistance example 5, and the surface state was observed. In the surface dissolution or discoloration, after 1000-hour progress had not happened. (Comparative examples 6 and 7) Instead of the poly (acrylic acid-n-butyl) hardened material which has the crosslinkable silyl groups obtained in Example 5, In the comparative example 6, the accelerated weathering test was done like Example 9 using the polyisobutylene system polymer which obtained the silicone series polymer obtained in the example 4 of comparison composition in the example 5 of comparison composition by the comparative example 7. As for the comparative example 6, in the surface dissolution or discoloration, after 1000-hour progress had not happened. On the other hand in the comparative example 7, the dissolution of the surface had started after 500-hour progress.

[0066] Since the vinyl system polymer composition which has the crosslinkable silyl groups of this invention has the weatherability of a silicone series polymer composition and the level and is far superior to the polyiso BURIREN system, it can be used for the use as which weatherability is required.

(Example 10) Azeotropy drying of the polymer 100 weight section which has the crosslinkable silyl groups obtained in the example 5 of 1 depth part hardenability composition was carried out with

toluene. Methyl trimetoxysilane 1 weight section and dibutyltin diacetyl acetato 1 weight section were added one by one under a nitrogen atmosphere, and the 1 liquid compound was produced by carrying out sealing preservation to the sample bottle. It paid out the sample tube after one-week preservation in the air-conditioned room (23 °C±0.5RH). It was 3 mm, as a result of taking out a hardening portion 24 hours after expenditure and measuring the thickness of the depth direction. (Comparative examples 8 and 9) Instead of the polymer obtained in the example 5 of 1 depth part hardenability composition, depths hardenability was measured like Example 9 using the polyisobutylene system polymer which obtained the silicone series polymer obtained in the example 4 of comparison composition in the example 5 of comparison composition by the comparative example 9 by the comparative example 8. The depths hardenability of the comparative example 8 was 3 mm. In the comparative example 9, the inside was not hardened only by a pellicle stretching on the surface. The vinyl system polymer composition which has the crosslinkable silyl groups of this invention has the 1 depth part hardenability of a silicone series constituent and the level, and since it excels farther than a polyiso BURIREN system constituent, it can be used for it as constituents, such as 1 liquid type sealant.

(Example 11) To poly (acrylic acid-n-butyl) 100 weight section which has the crosslinkable silyl groups obtained in the example 5 of adhesive composition. colloid calcium carbonate 120 weight section and 50-fold dioctyl phthalate — a dragon — the part, the amount part of crosslinkable-silyl-groups content compound-A-1120 (made by Nippon Unicar) duplex which has an amino group, and dibutyltin diacetyl acetato 1 weight section could be added, and it mixed, and constructed in the shape of a bead on the glass base material. The adhesive property was evaluated by putting in and tearing off slitting to an interface after seven-day neglect at a room temperature. The destructive situation was the cohesive failure of the combination hardened material. The constituent of the vinyl system polymer which has the crosslinkable silyl groups of this invention has sufficient adhesive property, and it can be enough used for it as an existing adhesive hardenability constituent.

(Example 12) To poly (acrylic acid-n-butyl) 100 weight section which has the crosslinkable silyl groups obtained in the example 5 of paintwork composition. The reactant of titanium oxide 10 weight section, colloid calcium carbonate 100 weight section, heavy-calcium-carbonate 40 weight section, octylic acid tin 3 weight section, and lauryl amine 0.75 weight section could be added, it mixed, and the sheet was produced. The acrylic emulsion paint (top of aqosity, Nippon Paint make) diluted with 10% of water was applied on the day following sheet production. It has applied satisfactorily.

(Comparative example 10) The same experiment was conducted using the poly dimethylsiloxane which has the cross-linking silicon group obtained in the example 3 of comparison composition instead of the poly (acrylic acid-n-butyl) which has the crosslinkable silyl groups obtained in the synthetic example 5 in the paintwork example 12. Even if it paints, it has crawled immediately. Unlike the constituent which used the silicone series polymer, the constituent using the vinyl system polymer which has the crosslinkable silyl groups of this invention had sufficient paintwork. Therefore, using as hardenability constituents, such as sealant which can be painted, is possible.

(Example 13) To poly (acrylic acid-n-butyl) 100 weight section which has the crosslinkable silyl groups obtained in the example 5 of stain resistance composition. The reactant of titanium oxide 10 weight section, colloid calcium carbonate 100 weight section, heavy-calcium-carbonate 40 weight section, octylic acid tin 3 weight section, and lauryl amine 0.75 weight section could be added, it mixed, the masonry joint of the granite which applied the primer (No.40, Yokohama Rubber make) was filled up, and it was exposed to the outdoors. Even if eight months passed, the circumference of a masonry joint was beautiful. (Comparative example 11) The same experiment was conducted using the poly dimethylsiloxane which has the crosslinkable silyl groups obtained in the example 3 of comparison composition instead of the poly (acrylic acid-n-butyl) which has the crosslinkable silyl groups obtained in the synthetic example 4 in the stain resistance example 13. Progress of eight months would have stained the circumference of the masonry joint darkly. Unlike the constituent which used the silicone series polymer, the constituent using the vinyl system polymer which has the crosslinkable silyl groups of this invention did not have contamination of granite. Therefore, it is possible to use as hardenability constituents, such as pollution-free sealant.

(Example 14) To poly (acrylic acid-n-butyl) 100 weight section which has the crosslinkable silyl groups obtained by the same formula as the example 4 of binder composition. 40% toluene solution 175 weight section (70 weight sections as rosin ester) of special rosin ester (the super ester A-100,

product made from the Arakawa chemicals) and the amount part of #918 (tin catalyst, product made from Sankyo organo) duplexes were mixed, and a 100-micrometer coating machine was used and applied on the PET film. It heated at 50 °C after the room temperature on the 1st and 1st. As a result of tearing off 180 degrees and performing adhesive power according to JIS Z 0237, it was 4.5N/25mm. In the vinyl system polymer which has the crosslinkable silyl groups of this invention, it is usable as a binder.

(Synthetic example 7) Crosslinkable silyl groups in 200 ml of composition flask of the acrylic acid-*n*-butyl / methyl methacrylate copolymer which it has. The first copper 1.4g (9.8mmol) of bromination, 1.2 g (6.7mmol) of pentamethyl diethylenetriamine, acetonitrile 20mL, Butyl acetate 80mL, 4.4 g (12.2mmol) of 2,5-dibromo diethyl adipate, After teaching 25.0 g (195mmol) of butyl acrylate, 68.4 g (684mmol) of methyl methacrylate, and 5.7 g (24.4mmol) of methyl methacrylate dimethoxy silyl propyl and performing freezing deaeration, 70 °C was made to react under a nitrogen atmosphere for 7 hours. By carrying out removal refining of the copper catalyst through the column of activated alumina, the acrylic acid-*n*-butyl / methyl methacrylate copolymer which has crosslinkable silyl groups were obtained. The number average molecular weights of the obtained polymer were 12500 and molecular weight distribution 1.55 in GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion). The viscosity of the 65% toluene solution of the obtained copolymer was 10 Pa·s.

(Example 15) as opposed to solid content 100 weight section of the copolymer obtained in the synthetic example 8 — curing catalyst (#918, product made from Sankyo organicity) 1 weight section of a tin series — in addition, the coat was produced on the steel plate and the Teflon sheet by a 150-micrometer coating machine. The 60-degree mirror reflectivity which measured the coat produced on the steel plate two days after room temperature neglect was 96. It was room

temperature 150 °C recuperated on the 3rd in the coat produced on the Teflon sheet. [per day]

The amount of [ which carried out reduced pressure drying of the piece of a coat put into the wire gauze to toluene for 4 hours, and asked it for it at 80 °C after one day immersion ] gel was 88%.

(Example 5 of comparison composition) 800 g of synthetic toluene of the acrylic acid-*n*-butyl / methyl methacrylate copolymer which has crosslinkable silyl groups, It polymerized at 105 °C for 7 hours, carrying out nitrogen bubbling of 208 g of butyl acrylate, 552 g of methyl methacrylate, 40 g of methyl methacrylate dimethoxy silyl propyl, and 24 g of the azobisisobutyronitrile in 2L flask. From GPC measurement (mobile phase chloroform, polystyrene conversion), the number average molecular weight of the acrylic acid-*n*-butyl / methyl methacrylate copolymer which has the obtained crosslinkable silyl groups was 7400, and molecular weight distribution was 1.87. The viscosity of the 69% toluene solution of the obtained copolymer was 10 Pa·s.

(Comparative example 12) as opposed to solid content 100 weight section of the copolymer obtained in the example 4 of comparison composition like Example 15 --- curing catalyst (#918, product made from Sankyo organicity) 1 weight section of a tin series --- in addition, the coat was produced on the steel plate and the Teflon sheet by a 150-micrometer coating machine. The 60-degree mirror reflectivity which measured the coat produced on the steel plate two days after room temperature neglect was 96. It was room temperature 1 50 \*\* recuperated on the 3rd in the coat produced on the Teflon sheet 1 per day ] The amount of [ which carried out reduced pressure drying of the piece of a coat put into the wire gauze to toluene for 4 hours, and asked it for it at 80 \*\* after one day immersion ] gel was 71%.

[0067] Since the vinyl system polymer which has the crosslinkable silyl groups of this invention has narrow molecular weight distribution, while the rise of viscosity is small and high-solidizing is possible, the paint of the high high gloss for gel can be obtained also with the amount of object of polymers.

[Translation done.]